

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

**Fakulta textilní**

**Katedra textilní chemie**

Obor studia: 3106T 002 Chemická technologie textilní

**CHEMICKÁ ANALÝZA TEXTILIÍ PO  
PLAZMATICKÉ ÚPRAVĚ**

CHEMICAL ANALYSIS OF TEXTILES BY MODIFICATION  
OF THE PLASMA

**Diplomová práce**

Autor: Andrea Chládová

Vedoucí práce: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Konzultant: Ing. Mária Průšová

Počet stran: 81

Počet obrázků: 27

Počet tabulek: 7

Počet rovnic: 32

Počet grafů: 16

**Prohlášení:**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce.

V Liberci 29.5.2009

.....

podpis

**Poděkování:**

Tímto bych chtěla poděkovat Doc.Ing. Jakubovi Wienerovi, Ph.D. za vedení této diplomové práce, cenné rady a připomínky při vypracování.

Zároveň děkuji paní Ing.Márii Průšové a Ing.Marii Štěpánkové za ochotu a pomoc.

**zadání**

**Anotace:**

Tématem diplomové práce bylo provést pomocí atmosférického plazmatu modifikaci celulóзовých vláken, se zaměřením na sledování změn aldehydických a karboxylových skupin chemickou analýzou. Jako zdroj plazmy byl využit koplanární povrchový bariérový výboj DCSBD.

Detekce funkčních skupin po plazmatické úpravě bavlny byla ověřena pomocí měďného čísla a speciálních barvicích testů. Dále byla sledována možnost nahrazení vyvářky a odšlichtování při předúpravě bavlny plazmatickou modifikací, kdy pro analýzu a porovnání klasické a testované metody (plazmatická úprava) bylo použito smáčecího testu, stanovení sací výšky a barvení přímým barvivem.

Byla využita i možnost detekovat míru modifikace plazmatem na neceulózových vláknech, konkrétně na polyesteru. Vyzkoušeno bylo stanovení měďného čísla využívajícího se pro stanovení míry poškození bavlny a dále barvicí test s použitím kationtového barviva.

**Klíčová slova:**

plazma, bavlna, polyester, sací výška, smáčecí test, Cu-číslo, karboxylové skupiny, aldehydické skupiny

**Annotation:**

The topic of this thesis is to realize a modification of the cellulose fibres, focusing on observing changes of the aldehydic and carboxylic groups, using chemical analysis. As the source of plasma was used Coplanar surface barrier discharge (DCSBD).

The detection of the functional parts after the plasmatic modification was made by the determineting of a copper number and special coloring tests. Then the possibility of replacing the bocking and desizing by plasmatic modification. For the analysis and comparing were used usual testing methods like wetting test and the test of a height of suction and coloring by straight dye.

The detection on degree of destruction was made, focusing on polyester. The determinating of a cooper number and coloring test using the cationtic dye.

**Key words:**

plasma, cotton, polyester, height of suction, wetting test, copper number, carboxylic groups, aldehydic groups

# Seznam zkratek:

$\epsilon_0$ [F.m <sup>-1</sup> ]	permitivita vakua
$k$ [J.K <sup>-1</sup> ]	Boltzmannova konstanta
$T_e$ [K]	elektronová teplota
$n$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	hustota
$e$ [C]	elementární náboj elektronu
$U_i$ [eV]	ionizační energie
$T$ [K]	teplota
$\lambda$ [nm]	vlnová délka
$\omega$ [s <sup>-1</sup> ]	frekvence
$\rho$ [g/m <sup>2</sup> ]	plošná hmotnost
$U_z$ [V]	zápalné napětí
$U$ [V]	napětí
Cu-číslo	měďné číslo
PES	polyester
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylen
ba	bavlna
R	remise
M	molekula
I	iont
$D_u$	dostava nití útku (počet nití útku)
$D_o$	dostava nití osnovy (počet nití osnovy)

# Obsah:

<b>SEZNAM ZKRATEK:</b>	<b>7</b>
<b>OBSAH:</b>	<b>8</b>
<b>1 ÚVOD</b>	<b>11</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>12</b>
<b>2.1 PLAZMA</b>	<b>12</b>
2.1.1 Definice plazmatu	12
2.1.2 Základní charakteristiky plazmatu	13
2.1.2.1 Stupeň ionizace	13
2.1.2.2 Teplota	13
2.1.2.3 Elektrický proud v plazmatu	13
2.1.2.4 Kvazineutralita	14
2.1.2.5 Debyeovo stínění	14
2.1.2.6 Kolektivní chování	15
2.1.2.7 Plazmová frekvence	15
2.1.3 Rozdělení plazmy podle teploty	15
2.1.4 Generování plazmatu	17
2.1.4.1 Vznik elektrického výboje	18
2.1.4.2 Vliv atmosféry plazmatu	20
2.1.5 Procesy probíhající v plazmatu	22
2.1.6 Princip plazmové úpravy	24
2.1.6.1 Fyzikální změny povrchu při plazmatické úpravě	25
2.1.6.2 Chemické změny povrchu při plazmatické úpravě	26
2.1.6.3 Změna hydrofility/hydrofobity po plazmatické expozici	29
2.1.7 Využitelnost plazmatických úprav	29
<b>2.2 BAVLNA</b>	<b>30</b>
2.2.1 Celulóza	31



2.2.2	Předúprava bavlny .....	33
2.2.2.1	<i>Technologické postupy předúpravy bavlny</i> .....	33
2.2.3	Poškození celulóзовých vláken .....	36
2.2.3.1	<i>Vznik a identifikace aldehydických a karboxylových skupin na modifikované bavlně</i> .....	36
2.2.3.1.1	<i>Cu-číslo</i> .....	38
2.2.3.1.2	<i>Zkouška s metylénovou modří</i> .....	38
2.2.3.2	<i>Fyzikální a mechanické vlastnosti celulóзовých vláken</i> .....	39
<b>2.3</b>	<b>POLYESTER</b> .....	<b>39</b>
2.3.1	Molekulární struktura PES .....	39
2.3.2	Chemické vlastnosti vláken .....	40
2.3.3	Řízená povrchová degradace .....	41
2.3.3.1	<i>Hydrolytická degradace</i> .....	41
2.3.4	Fyzikální a mechanické vlastnosti polyesterových vláken .....	43
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>POUŽITÝ MATERIÁL</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH PŘÍPRAVKŮ</b> .....	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>POUŽITÉ METODY</b> .....	<b>49</b>
3.3.1	Předúprava materiálu .....	49
3.3.1.1	<i>Extrakce</i> .....	49
3.3.1.2	<i>Vyvářka a oxidační bělení bavlny</i> .....	50
3.3.1.3	<i>Odšlichtování a alkalická vyvářka rezné bavlny</i> .....	51
3.3.1.4	<i>Plazmatická úprava</i> .....	52
3.3.2	Analýza materiálu .....	54
3.3.2.1	<i>Identifikace aldehydických skupin na bavlně (Cu- číslo)</i> .....	54
3.3.2.2	<i>Identifikace karboxylových skupin na bavlně methylenovou modří</i> .....	55
3.3.2.3	<i>Barvicí testy</i> .....	55
3.3.2.3.1	<i>Kationaktivní barviva (Basic Dyes)</i> .....	55

3.3.2.3.2	Přímá barviva(Direct Dyes) .....	57
3.3.2.4	<i>Smáčecí test</i> .....	57
3.3.2.5	<i>Sací výška</i> .....	58
3.3.2.6	<i>Měření remisí</i> .....	59
3.3.2.7	<i>IČ spektroskopie</i> .....	59
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1</b>	<b>POŠKOZENÍ BAVLNY VLIVEM PLAZMATU .....</b>	<b>62</b>
4.1.1	Identifikace aldehydických skupin na bavlně (Cu- číslo) .....	62
4.1.2	Identifikace karboxylových skupin na bavlně methylenovou modří .....	64
4.1.3	IČ spektroskopie.....	65
<b>4.2</b>	<b>PLAZMATICKÁ PŘEDÚPRAVA BAVLNY .....</b>	<b>66</b>
4.2.1	Smáčecí test .....	66
4.2.2	Stanovení sací výšky.....	69
4.2.3	Vybarvení přímými barvivy .....	70
<b>4.3</b>	<b>VLIV PLAZMATU NA PES .....</b>	<b>74</b>
4.3.1	Barvicí test .....	74
4.3.2	Identifikace aldehydických skupin na PES (Cu- číslo) .....	76
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>79</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>82</b>

# 1 ÚVOD

Díky ekonomickým a ekologickým nátlakům, je textilní průmysl nucen nahrazovat „tvrdou“ chemii novými alternativami. Mezi tyto alternativy patří např. plazma. Plazma je dnes jedním z moderních zdrojů energie. Svoje uplatnění nachází v širokém spektru moderních technologií (plazmové televizory, rozbíjení ledvinových kamenů, spalování odpadů, obrábění kovů apod.) a zrovna tak v textilním průmyslu.

Vlivem působení plazmatu dochází k snižování povrchové energie, díky tomu se pak materiál stává snadněji smáčivý. Což může výrazně napomoci k vyhnutí se použití chemikálií tzv. „mokrou cestou“, což obnáší vypírání přebytečných chemikálií a sušení, které je značně energeticky náročné.

Výhodou ovšem zůstává fakt, že plazma působí jen do hloubky maximálně 10 $\mu$ m a nedochází tak ke změně v objemu vlákna. Jedná se tedy pouze o povrchovou úpravu. Působením plazmatických úprav může dojít např. ke vzniku nových funkčních skupin, které je třeba identifikovat.





Stále probíhá intenzivní vývoj zabývající se povrchovou úpravou materiálů působením plazmy, jelikož není za potřebí, jak již bylo naznačeno, použití toxických chemikálií. Předmětem této diplomové práce, díky výše uvedeným faktům, se tedy stalo sledování změn v povrchu celulóзовých konkrétně vznik nových funkčních skupin (-COH, -COOH) a případná náhrada vyvářky a odšlichtování v předúpravě bavlny za úpravu plazmatickou.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 PLAZMA

#### 2.1.1 Definice plazmatu

Ve fyzice a chemii se za plazma považuje ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (a případně neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu, či roztržením molekul (ionizací). Plazma je označována jako čtvrté skupenství hmoty. Uplatnění plazmových technologií jako procesů vedoucích k získání speciálních efektů v různých fázích textilního zpracování v podstatě bez spotřeby vody bylo již rovněž častým námětem mnoha výzkumných prací. [2] V exaktní definici plazmatu jsou na ionizovaný plyn kladeny jisté doplňující požadavky. Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu. Plazma je nejrozšířenější forma látky, tvoří až 99% pozorované hmoty vesmíru. [1]

Pevná látka	Kapalina	Plyn	Plazma
<b>Příklad</b>	<b>Příklad</b>	<b>Příklad</b>	<b>Příklad</b>
Led $H_2O$	Voda $H_2O$	Pára $H_2O$	Ionizovaný plyn $H^+ + H^+ + 2e^-$
Studený $T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	Teplá $0\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Horký $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T > 10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$
			
Molekuly jsou fixovány v mřížce	Molekuly se mohou volně pohybovat	Molekuly se mohou volně pohybovat, větší vzdálenosti	Ionty a elektrony se mohou nezávisle pohybovat, větší vzdálenosti

Obrázek 1: Změna skupenství vody s rostoucí teplotou [36]

## 2.1.2 Základní charakteristiky plazmatu

### 2.1.2.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace plazmatu (poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic) je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě a lze ho v prvním přiblížení odhadnout ze Sahovy rovnice pro jedenkrát ionizované plazma v termodynamické rovnováze. [4]

Podle stupně ionizace rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic. [4]

#### Sahova rovnice

Vlivem vzrůstající teploty v plazmatu, roste kinetická energie částic, čímž i četnost jejich srážek a tedy i stupeň ionizace. To popisuje Sahova rovnice.

$$\frac{P_+^2}{1 - P_+} = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right)$$

**Rovnice 1:** Sahova rovnice, kde  $C \sim 2,4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $P_+$  je stupeň ionizace,  $U_i$  je ionizační potenciál,  $T$  je teplota plazmatu a  $k$  je Boltzmannova konstanta<sup>1</sup>

Sahova rovnice je použitelná pro plyny. Někdy se za jistý druh plazmatu považují i pevné látky (například kovy), které mají volné nosiče nábojů a vykazují kolektivní chování. Zde však počet volných nosičů náboje není určen Sahovou rovnicí. [4]

### 2.1.2.2 Teplota

Teplota je pojem, který souvisí s chaotickým pohybem jednotlivých částíček látky. V plazmatu může být situace složitější. Elektronová složka může mít jinou teplotu než iontová. [5]

Je obvykle měřena ve stupních Kelvinových nebo v elektronvoltech. Má vliv na míru ionizace, což vychází i z výše uvedené Sahovy rovnice. Se zvyšující se teplotou plazmatu roste stupeň ionizace.

### 2.1.2.3 Elektrický proud v plazmatu

Plazma obsahuje volné elektrické náboje, proto je elektricky vodivé. Díky elektrické vodivosti působí na plazma i silné magnetické pole. S rostoucí

<sup>1</sup>  $k = (1,380658 \pm 0,000012) \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

koncentrací nabitých částic se mění i koeficienty tepelné vodivosti a dynamické viskozity plynu. [4]

Elektromagnetické síly a dobrá elektrická vodivost plazmy (která může být v mnoha případech považována za nekonečnou) obvykle zajistí, že hustota kladných a záporných nábojů se rovná ("kvazineutralita"). Je-li v plazmě významný nadbytek kladných nebo záporných nábojů, v extrémním případě, složený jen z kladných nebo jen záporných nábojů, tak v takové plazmě hraje elektrické pole dominantní roli. [4]

#### **2.1.2.4 Kvazineutralita**

Kvazineutralita znamená, že z makroskopického hlediska je i v malých dílčích objemech plazmatu hustota elektronů téměř rovna hustotě iontů. Navenek se tedy plazma jeví jako elektricky neutrální, ale z mikroskopického hlediska volné elektrony a ionty způsobují svými elektromagnetickými interakcemi všechny charakteristické jevy v jeho chování [6].

#### **2.1.2.5 Debyeovo stínění**

S kvazineutralitou úzce souvisí pojmy Debyeovo stínění. Tento jev je pozorován např. v přítomnosti pevné látky v plazmatu. Pevná látka nese náboj, ale ten je díky kvazineutralitě plazmatu odstíněn. Ve vzdálenosti označované jako Debyeova stínící délka je již plazma opět kvazineutrální. [4]

- **Debyeova stínící délka**

Předpokládejme homogenní plazma. Do plazmatu vložíme nepohyblivý náboj  $q$ . Částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované, s nesouhlasným přitahované. Plazma se proto polarizuje a elektrické pole vloženého náboje tím pádem odstíní. Odstíněním klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na  $1/e$  ve vzdálenosti zvané Debyeova stínící délka. [4]

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k}{e^2 n_0} \cdot \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-}}$$

**Rovnice 2:** Výpočet Debyeovy stínící délky. Vypočítáme ji z teplot  $T_+$  a  $T_-$  kladných iontů a elektronů a koncentrace nabitých částic  $n_0 = n_+ = n_-$ .  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $k$  Boltzmannova konstanta. [4]

### 2.1.2.6 Kolektivní chování

V plynu složeném pouze z neutrálních částic se částice vzájemně ovlivňují jen v případě jejich srážky (gravitační působení je zanedbatelné). V ionizovaném plynu se nabitě částice mohou vzájemně ovlivňovat i na dálku. Elektrická pole, která byla vytvořena nabitými částicemi, silově působí na ostatní nabitě částice až do vzdálenosti Debyeovy stínící délky. Na delších vzdálenostech je pole dostatečně odstíněno, tak už neuvažujeme jeho působení. Kladně a záporně nabitě částice se pohybují podle svého náboje – chovají se kolektivně. Plazma je tedy ionizovaný kvazineutrální plyn, který vykazuje kolektivní chování. Důležitou charakteristikou plazmatu je počet částic (iontů nebo elektronů) stejného znaménka v jednotce objemu; nazýváme ji koncentrace plazmatu a značíme  $n$  (koncentrace plazmatu vystupuje v rovnici 2 pro Debyeovu stínící délku). O počtu neutrálních atomů veličina  $n$  nic neříká. Neutrálních částic může být v plazmatu více než nabitých, nebo méně než nabitých; dokonce tam nemusí být ani jedna neutrální částice. [ 37]

### 2.1.2.7 Plazmová frekvence

Plazmová frekvence je důležitou veličinou určující vlastnosti plazmatu. Plazma je směs těžkých iontů a lehkých elektronů (nejlehčí iont  $H^+$  je 1837krát těžší než elektron), a proto vnější síla rozkmitá pouze lehké elektrony, zatímco těžké ionty můžeme považovat za relativně nehybné. Elektrony tedy budou harmonicky kmitat kolem nehybných iontů s frekvencí, která je daná pouze jejich koncentrací v plazmatu. Čím větší koncentrace elektronů, tím vyšší plazmová frekvence, protože tím větší bude působit síla mezi elektrony a kladně nabitými ionty. Vztah mezi plazmatickou frekvencí a koncentrací elektronů se dá vyjádřit rovnicí.[12]

$$\omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m \epsilon_0}}$$

**Rovnice 3:** Výpočet plazmatické frekvence, kde  $\omega_{pl}$  označuje plazmovou frekvenci,  $n_e$  značí koncentraci elektronů v  $m^{-3}$ ,  $m$  je hmotnost elektronu a  $\epsilon_0$  je permitivita vakua.[12]

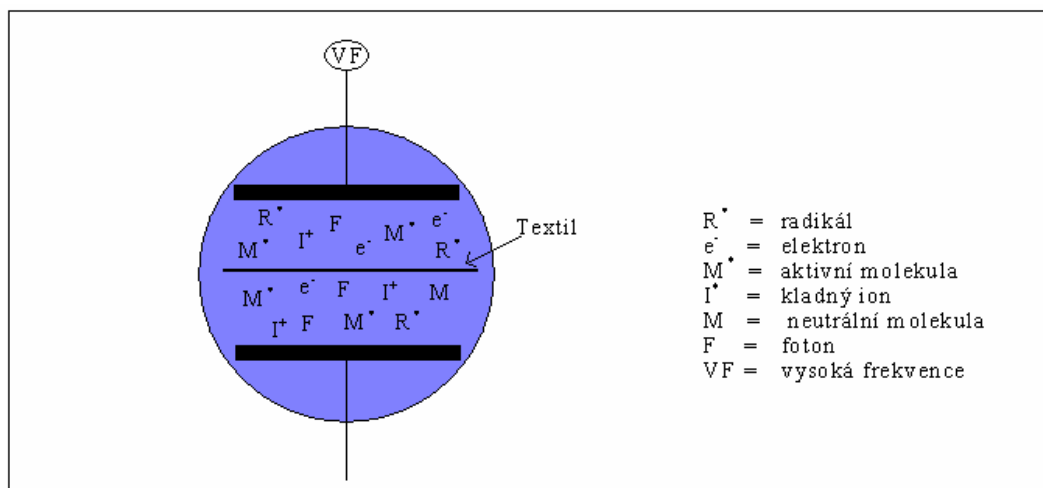
### 2.1.3 Rozdělení plazmy podle teploty

Podle teploty se plazmy dělí do dvou skupin:

- I) **vysokoteplotní plazma** s teplotou plazmového plynu větší než  $10^6 K$  vyskytující se zejména ve vesmíru nebo při jaderném výbuchu
- II) **nízkoteplotní plazma** s teplotou plazmového plynu pod  $10^6 K$ , která se vyskytuje převážně na Zemi

Nízkoteplotní plazma se ještě dále dělí na:

- **horkou plazmu** s teplotou plazmového plynu kolem  $10^4\text{K}$  vyráběnou elektrickým obloukem, respektive dalšími technikami
- **studenou plazmu** s teplotou plynu kolem  $10^2\text{K}$  vyráběná koronovým výbojem [9]



**Obrázek 2:** Příklad studené plazmy. Působením vysokofrekvenčního podnětu se v reakční komoře vznikne plyn. Získaná plazma obsahuje elektrony, kladně nabitě ionty, volné radikály a aktivované neutrální částice (molekuly) a fotony obsahující UV záření. [8]

**Studená plazma** je generovaná hlavně za nízkého tlaku (ve vakuu) a aplikací elektromagnetické energie (mikrovln). Nízkoteplotní plazma může být také generovaná při atmosférickém tlaku (koronové výboje). Koronové výboje jsou hlavně používané pro zlepšení smáčivosti povrchů. Studené plazma má také podíl ionizovaných částic malý – asi jedno procento. Teplota iontů je blízká okolní teplotě, ale rychlost pohybu elektronů odpovídá teplotám několik tisíc stupňů. Jelikož jsou málo hmotné, je vliv jejich teploty na navenek projevovanou teplotu plazmatu jako celku nízký. [9]

**Horká plazma** se připravuje za vysokých tlaků (více než  $10\text{ kPa}$ ) s využitím stejnosměrného i střídavého proudu, radiových frekvencí nebo mikrovlnného záření. Tyto plazmy mají vysoké teploty. Energie elektronů a iontů je kolem  $1\text{--}2\text{ eV}$ <sup>2</sup>. Typická je nízká ionizace plazmového plynu. Tento typ plazmy se používá k likvidaci pevných, kapalných i plyných toxických a nebezpečných látek nebo v případě plazmového naprašování k tvorbě povrchových nánosů na kovech a anorganických materiálech. [9]

<sup>2</sup> při Maxwellově-Boltzmannově rozdělení odpovídá  $1\text{ eV}$  teplotě asi  $7740\text{ K}$



V horké plazmě je teplota plazmového plynu blízká teplotě elektronů. Ve studené plazmě je teplota plynu nízká, může odpovídat teplotě vzduchu (300 K), ale teplota elektronů je vysoká (řádově 10 000 až 100 000 K)

Studená plazma je standardně generována za nízkých tlaků (ve vakuu) s využitím nízko výkonných generátorů stejnosměrného proudu a mikrovlnného záření. Teplota elektronů je zpravidla v rozmezí 10000 - 50000K a je vyšší než teplota iontů, která je stejná jako teplota neutrálního plynu. Vzhledem k teplotě plazmového plynu, která se pohybuje kolem 30 - 100°C, lze tuto plazmu použít pro všechny organické materiály.

Studená plazma se dá použít pro různé druhy povrchové modifikace od jednoduchých topografických změn až k povrchovému roubování, kdy je chemické složení a vlastnosti povrchu zcela jiné než složení jádra. Energetické částice plazmy porušují při lizích s povrchem materiálu chemické vazby a vyvolávají vznik volných radikálů. [9]

Základní aplikační oblastí nízkoteplotní plazmy je povrchové odleptávání a čištění povrchů, zlepšení adhezních vlastností a chemické stability. Použití plazmy je výhodné také pro hydrofilizaci a hydrofobizaci povrchů a roubování různých materiálů na povrch textilií. [8]

Teplota plazmového plynu ovlivňuje použitelnost pro zpracování polymerů, které obvykle ve styku s horkým vzduchem degradují. Na druhé straně horké elektrony, které získají kinetickou energii z použitého elektromagnetického pole narážejí na molekuly plynu a přenášejí energii přes ionty a další formy excitace. [10]

#### **2.1.4 Generování plazmatu**

V pozemském prostředí se plazma vyskytuje jen ve formě atmosférických výbojů (blesky, jiskry), popř. v ionosféře. Země patří mezi asi 1% hmoty vesmíru, který není v plazmatickém stavu. Ve vzduchu při pokojové teplotě je poměr iontů a neutrální asi  $1 : 1^{122}$  [11]

Abychom získali ionizovaný plyn v pozemských podmínkách, musíme dodat částicím neutrálního plynu dostatečné množství energie k jejich ionizaci.

Prostředky, kterými se vyvolává ionizace plynu, nazýváme ionizátory. Jsou jimi takové zdroje energie, které dodají elektronům v atomech (molekulách) plynu energii potřebnou na jejich uvolnění. K ionizaci postačí pouhé zahřátí plynu (plamenem, topnou spirálou), ozáření ultrafialovým, rentgenovým nebo radioaktivním zářením. Katodové záření nebo ionizované molekuly plynu urychlené

elektrickým polem mohou způsobit ionizaci nárazem. Nejdůležitějším ionizátorem při této ionizaci jsou elektrony. [13]

Při ionizaci plynu konají vnější síly ionizační práci proti silám vzájemného působení mezi uvolněným elektronem a zbývající částí molekuly (atomu). Nejmenší energie potřebná na uvolnění elektronu je ionizační energie (viz. tabulka 1.)

Současně s ionizací probíhá děj rekombinace iontů – opačně nabitě ionty, popřípadě kladné ionty a elektrony se spojují v neutrální molekuly plynu. Převládá-li ionizace, zvyšuje se počet ionizovaných molekul, a tím i vodivost plynu. [13]

**Tabulka 1:** Ionizační energie vybraných atomů a molekul [22]

Atom	Ionizační energie (eV)	Molekula	Ionizační energie (eV)
H	13,6	H <sub>2</sub>	15,4
He	24,6	H <sub>2</sub> O	12,6
Ne	21,6	OH	13,0
Ar	15,8	O <sub>2</sub>	12,1
Xe	12,1	N <sub>2</sub>	15,6
		CO <sub>2</sub>	13,8

#### 2.1.4.1 Vznik elektrického výboje

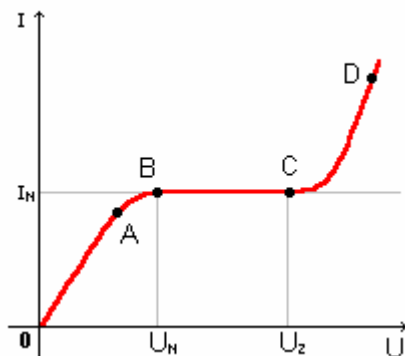
Elektrický výboj je jev vznikající při průchodu elektrického proudu plynem. Podmínkou vzniku výboje je:

- existence volných nosičů náboje (elektronů a iontů)
- elektrická energie dodávaná do plynu

Výboje můžeme dělit na základě různých kritérií: délky jeho trvání, tlaku, typu buzení, přítomnosti ionizačního činidla. Pokud je nutná přítomnost ionizátoru, mluvíme o nesamostatném elektrickém výboji – výboj zanikne, když ionizátor přestane působit. V opačném případě jde o samostatný elektrický výboj – výboj se udrží vlastní ionizací. [14]

Počet iontů při určité velikosti intenzity elektrického pole ( při napětí  $U > U_z \Rightarrow$  na obrázku 3 se lavinově zvětšuje, ionizace převládá nad rekombinací. Plyn se ionizuje

vlastními ionty, ale hlavně elektrony, proto roste proud procházejícím plynem. Vnější ionizér není potřeba. Nesamostatný výboj přešel na výboj samostatný. Proud se prudce zvyšuje s rostoucím napětím (úsek CD viz.obrázek 3) [13].



**Obrázek 3:** Ampérovoltová charakteristika výboje[13]

Elektrické napětí, při jehož překročení začne v plynu probíhat samostatný elektrický výboj, se nazývá zápalné napětí  $U_z$ . Přechod z nesamostatného na samostatný výboj se nazývá průraz plynu. [13]

### Typy elektrických výbojů

- **Obloukový výboj**

Obloukový výboj je samostatný výboj mezi elektrodami, charakteristický vysokými proudy a teplotami (tisíce Kelvinů). Probíhá nejčastěji za atmosférického tlaku a používá se při obloukovém sváření kovů, na tavení apod. [14] [13]

- **Jiskrový výboj**

Jedná se o krátkodobý samostatný výboj, který vzniká při vysokém napětí mezi dvěma vodiči za atmosférického tlaku a je doprovázen zvukovými a světelnými efekty. Jiskra má podobu jasně svítících rozvětvlujících se kanálků, ve kterých dochází k ionizaci při teplotě až 30 000 K. Nejznámějším jiskrovým výbojem je blesk, kterým se vyrovnává napětí (miliony voltů) mezi dvěma mraky nebo mezi mrakem a zemí. [14]

- **Koróna**

Koróna je samostatný trsovitý výboj, který vzniká v silně nehomogenním elektrickém poli okolo drátů, hran a hrotů s vysokým potenciálem. Vzniká také za atmosférického tlaku. Způsobuje ztráty na vedení vysokého napětí, ruší rozhlas a televizi. [14]

- **Doutnavý výboj**

Je to samostatný výboj s viditelnou složkou, který lze pozorovat ve výbojkách (výbojových trubicích) za snížených tlaků. Probíhá při malých proudech (řádově miliampéry), teplota výbojky i elektrod je nízká. Doutnavý výboj (v xenonových, sodíkových, rtuťových výbojkách, v zářivkách) je úsporným zdrojem světla. Světlo výbojek je při daném příkonu asi 5krát intenzivnější než světlo klasických žárovek. Ve rtuťových parách v křemenných trubicích je doutnavý výboj zdrojem UV záření. [14]

- **Dielektrický bariérový výboj**

Hlavním znakem tohoto výboje, nazývaného také tichý výboj, je vláknitý charakter. Při atmosférickém tlaku se vytvoří spousta velice tenkých „vláken“ s poloměrem okolo 100μm, které se v dolní části rozšiřují na povrchový výboj s poloměrem zhruba 0,5cm. Tyto „vlákna“ jsou náhodně rozmístěna po zpracovávaném povrchu a navzájem se neovlivňují. Výboj lze stabilně udržet od frekvence 50Hz. Alespoň jedna z elektrod musí být pokryta dielektrikem. Vlastnostmi dielektrika je zároveň omezeno množství energie ve výboji. Hlavní výhodou tohoto výboje je snadná stabilizace a jednoduché zařízení. [14]

- **Koplanární výboj**

Je typem dielektrického bariérového výboje. Tyto výboje generují nerovnovážnou plazmu při atmosférickém tlaku. Elektrody koplanárního výboje jsou tvořené kovovými pásky nacházejícími se v dielektriku blízko jeho povrchu. Po přivedení napětí mezi ně, nejčastěji v podobě sinusovky s frekvencí řádově 10 kHz a amplitudou řádově kV, se na povrchu dielektrika (nejčastěji keramiky) rozhoří mikrovýboje. Plazma, generovaná tímto typem výboje, je makroskopicky homogenní a tvoří na povrchu dielektrika vrstvu hlubokou několik desetin milimetru. Tento typ výboje má tu výhodu, že při zvyšování výkonu dodávaného do výboje nedochází k zvyšování nehomogenity výboje, ale dokonce dochází k jeho homogenizaci. V porovnání s povrchovým bariérovým výbojem je jeho výhodou neomezená životnost, protože plazma není v kontaktu s elektrodami a teda nedochází k jejich erozi [14] [15].

#### **2.1.4.2 Vliv atmosféry plazmatu**

Vznik funkčních skupin je závislý i na použití atmosféry plazmatu, ve které bude docházet k výbojům. Následně jsou uvedeny příklady některých typů atmosfér.

- **Hélium/kyslíkové plazma**

Polypropylen může po expozici obsahovat skupiny: alkoholovou, ketonickou, karboxybenzensulfátovou, etherovou, esterovou nebo hydroperoxidickou. Zavedení polárních skupiny do PP vlákna umožňuje chemické vazby, například s molekulami barviva na rozdíl od nenaplazmovaného substrátu, jelikož PP má silně hydrofobní charakter. [22]

- **Kyslíkové plazma**

Modifikací se rozšiřuje vznik ketonických, aldehydických a karboxylových skupin. Dojde tak ke zvýšení hydrofility vrchní plochy materiálu. Což je zejména vhodné při barvení celulóзовých vláken. [22]

- **Fluorové plazma**

Obsahující plyny (tertafluormethan, hexafluorethylen) vedou k tomu že dojde k implantaci fluoru do povrchu substrátu, tudíž vzniká hydrofobní efekt.[22] Implantované atomy zabírají nejčastěji místa atomů vodíku nacházejících se v makromolekulách materiálů jakými jsou např. PE, PP a PET.



**Obrázek 4:** Hydrofobní vrstva vytvořená plazmaticky na netkaném polypropylenu [7]

- **Dusíkové/amoniakální plazma**

Plazmovou expozicí v atmosféře dusíku (amoniaku) dojde k zavedení amino skupiny ( $-NH_2$ ) a dalších dusíkatých skupin do povrchu přírodního nebo syntetického vlákna. Touto metodou se modifikují také materiály používané k lékařským účelům (krevní filtry). [22]

- **Vzduchové plazma**

Vzduchové plazma je generovaná výboji, k nimž dochází v atmosféře vzduchu o sníženém tlaku. Zajímavé jsou rovněž účinky modifikace pomocí tzv.tichých výbojů ve vzduchu. Jsou jistou obměnou korónových výbojů, ale s tím rozdílem, že jsou generovány mezi dvěma rovnoběžnými destičkami. Takové uspořádání výbojových elektrod způsobuje, že elektromagnetické pole

vznikající mezi nimi je mnohem homogennější než během korónových výbojů. Tiché výboje jsou méně destruktivní vůči modifikovanému materiálu [10].

### 2.1.5 Procesy probíhající v plazmatu

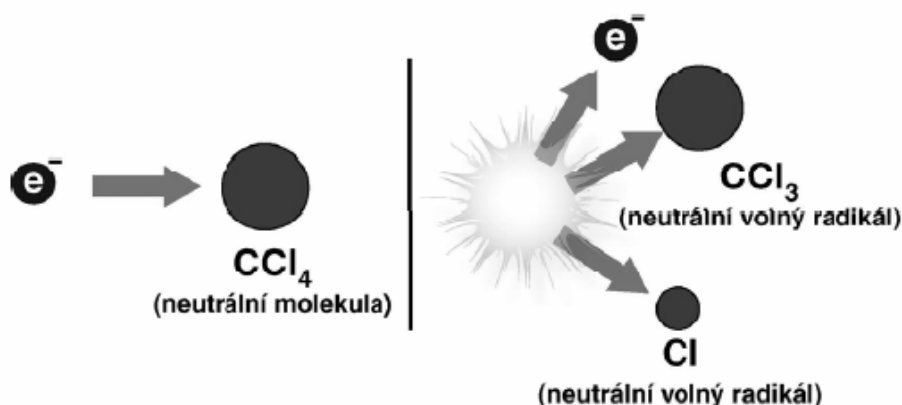
- **Disociace**

Vysokoenergetické elektrony mohou při interakci s molekulou narušit vzájemnou vazbu mezi atomy a některý z atomů zcela uvolnit. Taková částice je pak obvykle vysoce reaktivní (například atomární kyslík). Molekuly plynu se rozdělují na menší fragmenty = volné radikály. [36]

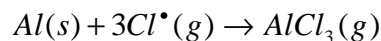


**Rovnice 4:** Znáznornění rozpadu molekuly na menší fragmenty

Volné radikály mají velkou energii, jsou nestabilní a ochotně reagují s jinými látkami, aby se staly stabilními



**Obrázek 5:** Na obrázku se generuje volný radikál Cl, stabilní je Cl<sub>2</sub>, samotný Cl je nestabilní a proto reaguje např. s Al. [36]



**Rovnice 5:** Popis chemickou rovnicí spojením tří volných radikálů chlóru s pevným hliníkem za vzniku plynného chloridu hlinitého.

- **Rekombinace**

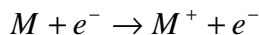
Opačným procesem je rekombinace, kdy nevyužité volné radikály v chemických reakcích, spontánně rekombinují na stabilnější stavy. [36]



**Rovnice 6:** Chemický zápis reakce dvou volných radikálů za vzniku tetrachlormethanu jako stabilního stavu.

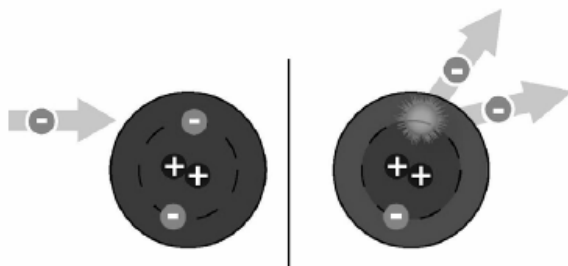
- **Ionizace**

Děj, při kterém jsou elektrony “vyraženy” z atomu nebo molekuly.



**Rovnice 7:** *Obecné znázornění ionizace. Z molekuly je vyražen elektron.*

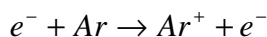
Výsledkem jsou kladně nabitě částice = ionty, jejich pohyb lze ovládat působením elektrického pole. [36]



**Obrázek 6:** *Neutrální a ionizovaný atom [36]*

- **Ionizace elektronem**

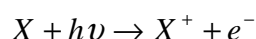
Plazmové naprašování, depozice vrstev.



**Rovnice 8:** *Ionizace argonu při doutnavém výboji.*

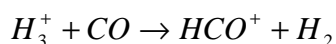
Ionty  $Ar^+$  jsou přitahovány k záporné elektrodě a iontovým bombardováním elektrody dochází k jejímu odpařování a atomy uvolněné z elektrody se pak usazují na substrát. [36]

- **Ionizace fotonem**



**Rovnice 9:** *Příklad ionizace fotonem*

- **Ionizace pozitivním iontem**



**Rovnice 10:** *Chemický zápis popisující předání protonu oxidu uhelnatému.*

$H_3^+$  je velmi běžný iont, který předává  $H^+$ , respektive proton jiným molekulám. [36]

- **Termická ionizace**

I při pokojové teplotě jsou některé molekuly vzduchu ionizovány. To je způsobeno přirozenou radiací, kosmickým zářením a termickou ionizací. Obsazení energetických hladin v molekulách elektrony má pravděpodobnostní charakter, který je závislý na teplotě. I při pokojové teplotě je nenulová pravděpodobnost výskytu

plně ionizovaných molekul. Při vyšších teplotách se podíl termicky ionizovaných molekul zvyšuje. [36]

- **Excitace**

Při této interakci se nemění počet ani podoba reaktantů. Dojde pouze k předání části energie, kterou přináší elektron. Produktem tohoto děje tak je excitovaný atom a zpomalený elektron. Energie předaná atomu je často následně vyzářena v podobě elektromagnetického záření, čímž dojde ke zpětné deexcitaci atomu. [36]

### **2.1.6 Princip plazmové úpravy**

Princip úpravy je založen na změně jak chemických tak i fyzikálních vlastností povrchu polymeru.

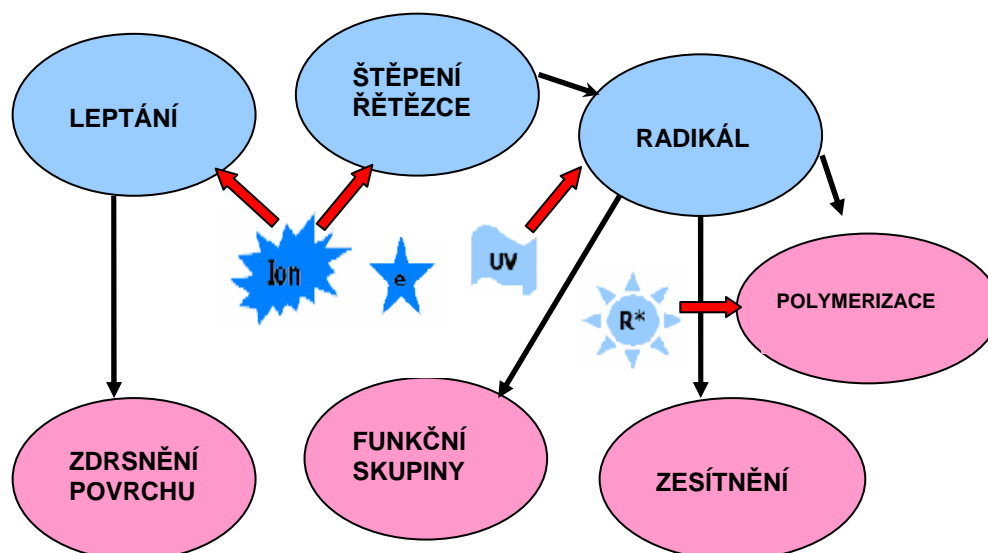
Plazma vzniká pod vlivem výbojů, k nimž dochází ve vakuové komoře nebo při atmosférickém tlaku. Výboje jsou generované rychle se měnícím energetickým polem v plynovém prostředí, jaké představuje nejčastěji kyslík, dusík, hélium, argon, xenon, chlor, fluor a vzduch.

V plazmové komoře vznikají různé reaktivní částice, které působí na povrch substrátu a čistí ho, modifikují nebo vytvářejí povlaky podle nastavených procesních parametrů. [8]

V plazmě jak již bylo řečeno, se nachází velké množství reaktivních částic (kladné a záporné ionty, atomy, neutrálních, metastabilních a volných radikálů), které jsou generovány ionizací, fragmentací a excitací.

Působením těchto částic dochází k chemické a fyzikální interakci mezi plazmou a substrátem v závislosti na plazmatických podmínkách jako je plyn, elektrická energie, tlak, četnost a doba expozice. Hloubka interakce a modifikace, je však nezávislá na druhu plynu a je omezena na 10  $\mu\text{m}$ . [3]





**Obrázek 7:** Možné mechanismy pro interakce plazma – substrát.

### 2.1.6.1 Fyzikální změny povrchu při plazmatické úpravě

#### Morfologie povrchu a změny drsnosti

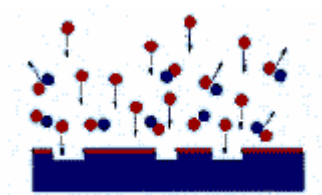
Vlivem leptacího mechanismu na polymerní povrchy dochází k morfologickým a topografickým změnám. Tyto změny jsou viditelné pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM - atomic force microscopy) a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM- scanning electron microscope). Protože většina polymerů je semi-krystalických, to znamená, že obsahují krystalické a amorfni oblasti, dojde selektivním leptáním ke zřetelným morfologickým změnám. Výsledný leptaný materiál bude mít nižší molekulovou hmotnost. [17]

#### Leptání

Plazmatické leptání je klíčovým procesem pro odstranění povrchových látek z daného substrátu. Reaktivním procesním plynem je prakticky materiál odstraněn, odpařen a odsáván. Proto je následně plocha povrchu zvětšena, což je vidět na následujících snímcích. [18]



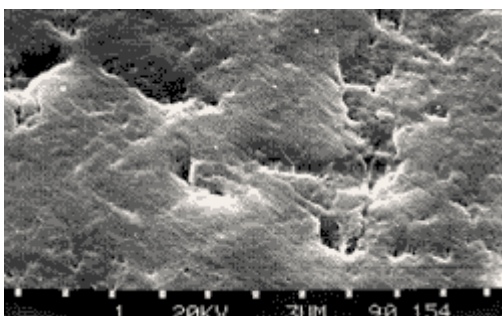
**Obrázek 8:** *Křemík s leptací maskou před působením plazmy [18]*



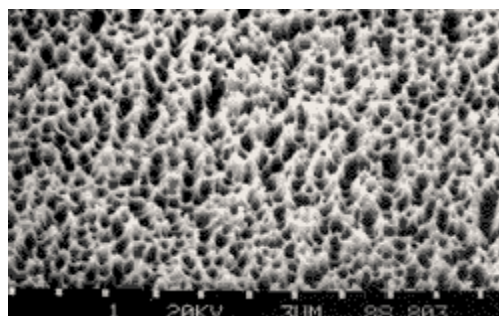
**Obrázek 9:** *Působení plazmy [18]*



**Obrázek 10:** *Po působení plazmy [18]*



**Obrázek 11:** *PTFE před působením plazmy [18]*



**Obrázek 12:** *PTFE po působení plazmy [18]*

## Rozštěpení řetězců

Rozštěpení řetězce je definováno jako jakákoliv událost, která má za následek přetržení molekuly polymeru na dvě nebo více částí. K tomu může dojít díky novému uspořádání v hlavním řetězci a vzniku dvou samostatných entit, nebo vlivem ztráty některé ze skupin na straně jedné a následným přeskupením dochází tak k molekulárnímu dělení [19]. Tyto procesy mohou nastat v důsledku leptání pomocí plazmové expozice. Může dojít k tomu, že iontová energie je převedena do polymerních molekul substrátu. Rozštěpením vazeb a radikální formací pak dojde k úbytku hmotnosti a snížení hmotnosti molekulové [20].

### 2.1.6.2 Chemické změny povrchu při plazmatické úpravě

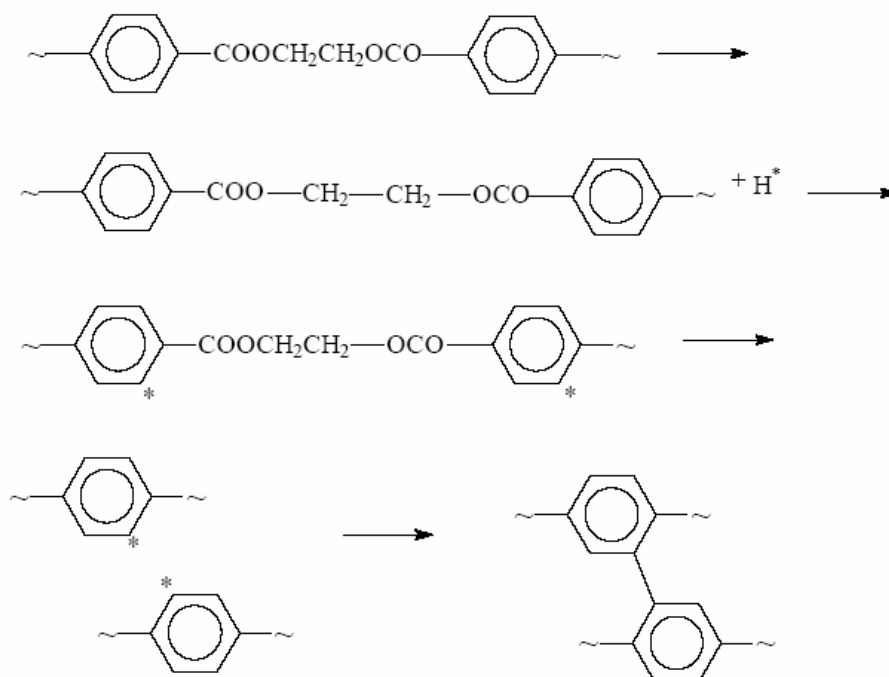
Nové chemické struktury (mimo jiné ketonické skupiny, skupiny aldehydické, hydroxylové a karboxylové) vznikající ve vrchní vrstvě materiálu během výbojů jsou příčinou změn chemických vlastností. Ve vrchní vrstvě může také docházet k plazmové polymeraci. Plazmová polymerace je proces, při kterém aktivace par a plynů organických molekul vede k tvorbě polymerní vrstvy na substrátu. Charakter polymerní vrstvy je silně závislý na podmínkách polymerace. Základem plazmové polymerace je srážka zrychleného elektronu s monomermem, a vzniku excitovaných

fragmentů, volných radikálů (částice s elektronovým defektem - skupina atomů, vzniklá štěpením vazebných elektronových párů, mající jeden nepárový elektron) a iontů. Absorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí plazmový polymer ve formě tenké vrstvy. [16]

Fragmentace molekul je představována dvěma typy reakcí, a to odtržením vodíku a štěpením C-C vazby. Vzniklý vodíkový radikál je buď odčerpán ze systému spolu s nereaktivním plynem, nebo se zúčastňuje chemických reakcí. Tloušťku vrstvy lze regulovat změnou parametrů modifikačního procesu, tím lze získat velmi tenké vrstvy plazmového polymeru, které nepropustně pokrývají materiál (jejich tloušťka nepřevyšuje 10 $\mu$ m). Nejčastěji používanými plyny jsou dusík (zdroj skupin NH<sub>2</sub>-NH-,NH<sub>3</sub>), kyslík (zdroj skupin -OH, -CO-, -COOH) a plyny obsahující halogenové skupiny. [16]

### **Sítování**

Proces sítování je jeden z nejdůležitějších účinků modifikace povrchu vrchní vrstvy, které mají vliv na zvýšení adhezní trvanlivosti dvoufázových soustav. K sítování dochází hlavně tehdy, když k výbojům dochází v atmosféře vzácného plynu(hélium, argon). Tehdy je tento proces vyvolán volnými radikály vznikajícími následkem bombardování vrchní vrstvy materiálu fotony ultrafialového záření o vlnové délce nižší než 175nm a ionty. Tyto částice snadno ničí vazby C-H nebo C-C, což iniciuje proces sítování. Během procesu sítování nevznikají nové funkční skupiny, jejichž součástí by pocházely z plynu tvořícího atmosféru výbojů. Výsledkem sítování je vznik struktur pevně spojených s podkladem a odolných vůči působení tepelné energie ve vrchní vrstvě [10].



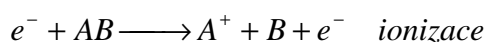
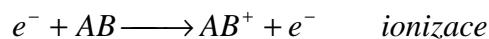
**Rovnice 11:** Příklad možnosti zesíťování, spojením radikálů.

## Radikálové formace

Plazmatická expozice vede ke změnám v elementárním složení povrchu polymeru a to v důsledku tvorby volných radikálů. Tyto radikály umožňují reakce jako je např. zesíťování, polymerace a vznik nových funkčních skupin (  $-\text{COO}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ .....) podle druhu inertního plynu. ESR<sup>3</sup> (Electron Spin rezonance) signály z naplazmovaných materiálů i po krátkých dobách expozice vykazují nové radikálové formace. [21]

K tvorbě radikálů dojde prostřednictvím ionizace nebo excitace polymeru pomocí elektrostatické interakce mezi rychle se pohybujícími elektrony a orbitalem v polymerech. Následná ionizace vede k fragmentaci molekuly a vzniku volných radikálů. [20]

<sup>3</sup> Měří absorpci elektromagnetického záření (mikrovlny); způsobena spinovou rezonancí nespárovaných elektronů v silném magnetickém poli; vhodná pro měření koncentrace radikálů a atomů s lichým počtem elektronů [35]



**Rovnice 12:** Schematické vyjádření možnosti vzniku radikálů

Pokud vznikající radikály jsou nestabilní, budou rychle podléhat dalším reakcím. Stabilní radikály však zůstanou v polymeru jako tzv. žijící radikály. Tyto radikály mohou být potom „katalyzátorem“ pro další chemické pochody, jako je štěpení vazeb, zesítnění nebo vznik funkčních skupin [20]. Stejně jako u většiny povrchové úpravy indukované plazmy volnými radikály je také tato úprava závislá na plazmatických parametrech včetně plynu, tlaku a doby expozice. Substrátové složení bude hrát důležitou roli při formování radikálů a stabilitě.

### 2.1.6.3 Změna hydrofility/hydrofobity po plazmatické expozici

Prostřednictvím plazmy může dojít ke zvýšení hydrofility (vznik polárních skupin –OH, –COOH). K tomu přispívá zároveň i zvýšení drsnosti vlivem leptání po plazmatické expozici. Ta tedy může dramaticky změnit hydrofilitu, problém však nastává ve stárnoucím efektu. Kdy se tentokrát hydrofobita zvětšuje. Polární skupiny migrují do polymeru a mění se tedy povrchové napětí. Je možné, že se jen zlomek funkčních skupin transformoval do stabilních skupin a proto poklesá hydrofilita. [7]

### 2.1.7 Využitelnost plazmatických úprav

Plazmou je možné modifikovat i složité geometrické povrchy, jelikož se plazma dostane i do špatně přístupných míst. Změny při modifikaci se dějí pouze v tenké vrchní vrstvě, tudíž vnitřní struktury nejsou nijak hlouběji narušeny. Umožňuje tak zachování výhodných vlastností výrobku, které mají význam při dlouhodobém využití. Týká se to zachování struktury a délky řetězců polymeru, který je základní složkou materiálu.

Jednou z největších výhod však zůstává, že nevznikají žádné toxické vedlejší produkty, které by narušovali životní prostředí.

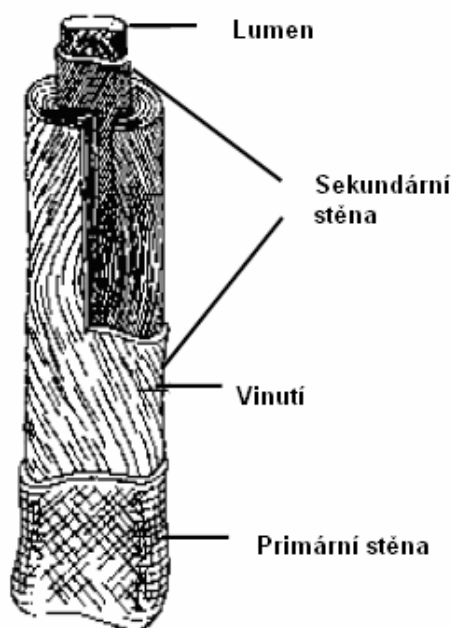
Naproti těmto výhodám zůstávají i nevýhody, kterými jako jsou potíže s přenosem laboratorních poznatků na průmyslové podmínky. Účinky procesu závisí na mnoha faktorech. Často neexistují výrazné souvislosti mezi těmito faktory a konečným efektem procesu. To ztěžuje a omezuje možnosti řízení procesu.

S využitím plazmy lze tedy realizovat řadu pochodů a procesů na textilních substrátech:

- čištění povrchu vláken
- narušování povrchu pro zlepšení adhezních schopností vláken
- povrchové roubování různých látek např. příprava PP vláken s deodoračním účinkem roubováním ftalocianinů železa
- vytvoření funkčních skupin na povrchu vláken příkladem je povrchová modifikace PTFE snižující obsah fluoru v povrchových vrstvách a zlepšující smáčivost
- leptání povrchu vláken a tvorba třírozměrných periodických struktur
- zesílení nebo rozvětvení makromolekulárních řetězců, které mohou kohezně zpevnit povrchové a podpovrchové vrstvy vláken aktivace povrchu vláken pro navazující chemické reakce [9]

## 2.2 BAVLNA

Bavlněné vlákno je válcovitého tvaru, kdy povrch tvoří kutikula (vosky, pektiny, proteiny).



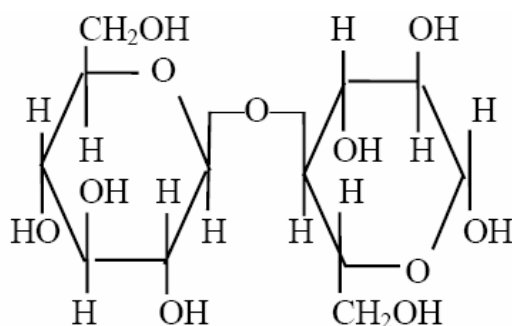
Obrázek 13: Model bavlny

Bavlna patří mezi celulózová vlákna přírodního původu, jejichž podstatou je celulóza, zrovna tak jako celulózových chemických vláken, která jsou představena viskózou a acetátovým hedvábím. [24]

Obsah složení některých látek závisí na půdě, kde byla bavlna pěstována a případném napadení škůdci. Hlavní stavební prvek vlákna, zejména v sekundární stěně je celulóza v obsahu 88 -96%. [23]

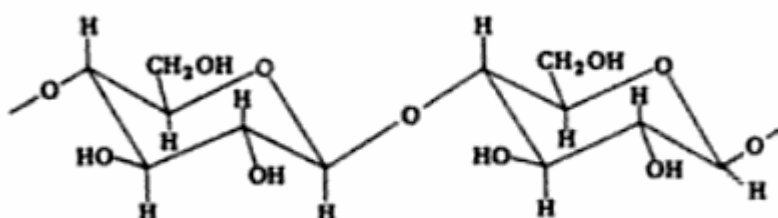
### 2.2.1 Celulóza

Je nejrozšířenějším stavebním polysacharidem, Patří mezi polysacharidy lineární a je hlavním stavebním prvkem bavlny. Čistá celulóza je bezbarvá, ve vodě nerozpustná krystalická látka. Dobře se rozpouští v koncentrovaném roztoku  $\text{ZnCl}_2$  nebo v amoniakálním roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  (tzv. Schweitzerovo činidlo). Působením minerálních kyselin se štěpí na D-glukosu. Enzym celulosa štěpí celulózu na celobiosu. Vůči zásadám je celulóza odolná.



**Obrázek 14:** *Celobiosa*

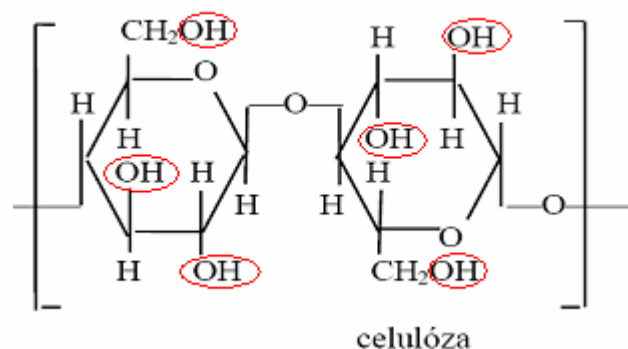
Po chemické stránce je celulóza  $\beta$ -1,4 – D – glukán.



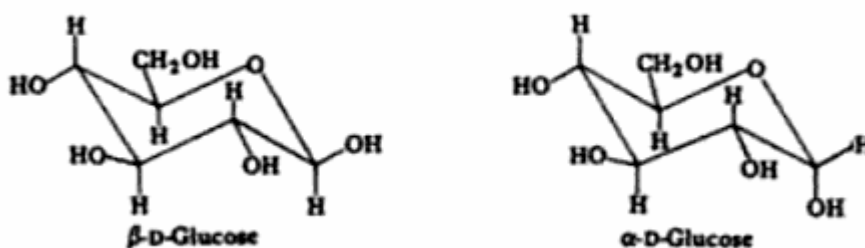
**Obrázek 15:** *Prostorové znázornění spojení židličkové formy celobiosy v celulózu [38]*

Prostorové uspořádání kyslíkových můstků se pravidelně mění, proto má celulóza vláknitý charakter. Navázáním několika tisíc (3-5tis.) základních jednotek  $\beta$ -glukózy vzniká makromolekula celulózy v bavlně. [25]

Při chemickém zpracování se využívá toho, že každá jednotka celulózy obsahuje tři reakce schopné OH- skupiny.



**Obrázek 16:** Vzorec celulózy a zvýraznění reaktivních míst



**Obrázek 17:** Prostorové znázornění  $\beta$ -D glukózy a  $\alpha$ -Dglukózy[38]

Přítomnost alkoholických skupin  $-\text{OH}$  významně ovlivňuje fyzikální, fyzikálněchemické a chemické vlastnosti celulózy. Mezi těmito  $-\text{OH}$  skupinami vznikají vodíkové můstky, které jednak způsobují tuhost makromolekul a jednak nerozpustnost celulózy ve vodě a běžných rozpouštědlech. Tak jsou tvořeny uspořádané, tj. krystalické oblasti (u bavlny tvoří až 70%ní podíl). [24]

Volné alkoholické skupiny v amorfních oblastech vlákna mají schopnost poutat molekuly vody, a to opět pomocí vodíkových můstků. Jsou tedy hydrofilní. Tato schopnost tzv. sorpce vody je však omezená, nepřechází v rozpouštění celulózy, ale dochází k jejímu bobtnání. U viskózních vláken, která mají větší podíl amorfních oblastí (až 60 %), dochází k většímu příjmu vody než u bavlny (amorfní podíl asi 30 %), a tím i k většímu bobtnání. [24]

Celulóza je látka málo reaktivní, což je dáno především jejím chemickým složením, ale hlavně však její strukturou, neboť reakce probíhají značně rychleji v amorfní než v krystalické oblasti. Pro zušlechťování, zejména pro předúpravu mají význam reakce, při nichž dochází ke zkrácení makromolekulárního řetězce, a tím ke snížení pevnosti celulóзовých vláken, a dále pak reakce, které mohou negativně ovlivnit zpracovatelské a užitné vlastnosti celulóзовých materiálů, jako je hydrolytické štěpení a oxidační reakce vedoucí k oxidačnímu štěpení. K



hydrolytickému štěpení dochází působením minerálních kyselin (tj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , např. při kyselení po oxidačním alkalickém zpracování). Hydrolýzou vznikají štěpné produkty, které se nazývají hydrocelulóza. [24]

Přerušení řetězce v glykosidických vazbách mezi glukózovými jednotkami, které jsou málo odolné vůči kyselé hydrolýze, vede ke snížení polymeračního stupně, což se projeví poklesem pevnosti. Technologické využití je při karbonizaci celulóзовých zbytků v surové vlně. Celulóza je velmi citlivá vůči oxidačním činidlům. Při jejich působení se oxidují alkoholické skupiny  $-\text{OH}$  celulózy nejprve na aldehydicke skupiny  $-\text{CH}=\text{O}$ , pak na karboxylové skupiny  $-\text{COOH}$ , další oxidací pak vznikají ketonické skupiny  $-\text{C}=\text{O}$ , což vede až k rozštěpení cyklu. Vzniklé produkty se označují jako oxycelulóza. Působením alkálií na celulózová vlákna dochází k fyzikálně-chemickým změnám. Nejprve vlákno bobtná a přerušují se vodíkové můstky. Bobtnání celulózy probíhá nejprve v amorfních oblastech a s rostoucí koncentrací alkálie i v interkrystalických oblastech. Tím se mění jeho tvarové a mechanické vlastnosti. Celulózová vlákna se v alkáliích také částečně rozpouštějí. Při vyšší koncentraci alkálie dochází k tvorbě tzv. *alkalicelulózy* (*natriumcelulózy*) U oxidačně poškozené celulózy se snižuje její odolnost vůči degradaci v alkalickém prostředí. [23]

## 2.2.2 Předúprava bavlny

### 2.2.2.1 Technologické postupy předúpravy bavlny

Bavlnu lze předupravovat ve všech stádiích zpracování – jako volný materiál, v přádelnických polotovarech, jako přízi v přadenech nebo soukanou na cívkách či snovanou na osnovních válech a konečně i ve formě plošných útvarů, a to tkanin nebo pletenin. [24]

Základní technologické operace prováděné při předúpravě bavlny, regenerované celulózy a jejich směsí se syntetickými vlákny jsou:

**požehování → odšlichtování → vyvářka → mercerace → bělení**

- **Požehování**

Požehováním (opalováním) tkanin i pletenin se odstraní všechna odstávající vlákna, která se uvolnila tkaním nebo pletením. Tím by byl tedy narušen celkový povrchový vzhled.

Požehování se do technologického postupu zařazuje podle potřeby a je tedy možné ho vynechat. [24]

- **Odšlichtování**

Účelem odšlichtování je odstranit šlichtu nanesenou na osnovní přízi při šlichtování.

Způsob odšlichtování se řídí druhem použité šlichty. Vypratelné šlichty (syntetické) se odstraňují v podstatě pouze intenzivním praním za horka (ideálně za varu) na účinných pracích strojích. Šlichty na bázi KMC a PVAL se vypírají po tzv. předbobtnání, tj. napouštění a odležení. Pro dobré odstranění šlicht na bázi polyakrylátů je nutné alkalické prostředí, tj. napouštění lázní, obsahující  $10 \div 40 \text{ g.l}^{-1}$  NaOH nebo  $\text{NH}_4\text{OH}$  a  $1 \div 2 \text{ g.l}^{-1}$  smáčedla, které usnadní vyprání šlichty. Následuje odležení, vypírání nebo přímo vyvářka za vhodných podmínek. U syntetických šlicht, které nejsou vhodné k použití pro silně alkalické prostředí (na bázi PES a PVA), je doporučováno odšlichtování tenzidy v kyselém, neutrálním nebo jen slabě alkalickém prostředí.

Nevypratelné šlichty obsahující škrob, a to buď samotný nebo v kombinaci s jinými šlichtovacími prostředky, je nutné chemicky, tj. oxidačně či hydrolyticky pomocí chemických katalyzátorů, nebo enzymaticky odbourat na látky rozpustné ve vodě a tedy vypratelné, tj. nízkomolekulární složky (dextriny, oligosacharidy, glukózu). [24]

- **Vyvářka**

Vyvářka je velmi důležitá a nutná operace při předúpravě bavlny a jejich směsí pro získání dobré a stejnoměrné savosti, která má rozhodující význam pro kvalitní provedení dalších zušlechťovacích operací jako je bělení, barvení, tisk i finální úpravy.

Dobré a stejnoměrné savosti se dosáhne především dokonalým odstraněním nečistot přirozeného původu, které jsou obsaženy v kutikule (vosky, tuky, pektiny, bílkoviny, minerální látky) a dále odstraněním zbytků šlicht, avivážních prostředků (především u syntetických vláken) i zbytků síry u viskózových vláken.

Alkalickou vyvářkou se tyto převážně hydrofobní příměsi z kutikuly odstraní, naruší se celistvost kutikuly a primární stěny, a tím se zpřístupní hydrofilní skupiny celulózy v primární a sekundární stěně bavlněného vlákna.

Vyvářkou se odstraní téměř všechny příměsi, kromě barevných pigmentů, nepatrného množství minerálních látek a bílkovin, které pak mohou být při bělení příčinou vzniku chloraminů. [24]

Místo vyvářky se také používá alkalické paření. Při tomto způsobu se tkanina napustí vyvářecím roztokem a pak se paří přímo parou.

Pro účinnou vyvářku jsou rozhodující tyto faktory:

- koncentrace alkálie a složení lázně;
- teplota a tlak;
- doba působení .

Účinnost vyvářky se posuzuje podle dosažené savosti, a to zkouškou vzlínavosti podle ČSN 80 0828, příp. podle rychlosti smáčení nebo rozpíjení nanesené kapky (jde o různé varianty testů). [24]

- ***Mercerace***

Při merceraci dochází ke změně struktur a vlastností bavlněného vlákna. Zvýší se pevnost v tahu a rozměrová stabilita, zboží dostane lesk a zlepší se barvicí vlastnosti. K barvení mercerovaného zboží se snižuje náhodná koncentrace barviva a zvyšuje se stupeň jejich vytažení.

Technologie spočívá ve zpracování bavlněného materiálu v koncentrovaném roztoku NaOH ( $300 \text{ g.l}^{-1}$ ) za studena nebo za horka za tahu. Nakonec se hydroxid vypere a zbytek alkality se neutralizuje minerální kyselinou. Alternativou je zpracování v bezvodém amoniaku. Ovšem tato metoda není příliš rozšířená a ani v České republice se nepoužívá.[24]

- ***Bělení***

Účelem bělení je dosažení požadované bělosti, čili stupně běli při minimálním poškození vláken.

Toho se dosáhne odstraněním všech barevných substancí, zejména přírodních barevných pigmentů a nežádoucích barevných příměsí, které nebyly odstraněny při vyvářce (např. i zbytky semen bavlníku) nebo u chemických vláken příměsí vzniklých při jejich výrobě.

Jde tedy o převedení barevných látek na látky bezbarvé nebo rozpustné. Toho lze dosáhnout především oxidací.

Při oxidačním bělení se barevné příměsi oxidují na bezbarvé sloučeniny nebo se rozštěpí na rozpustné složky. Oxidační bělení poskytuje relativně stálou bělost. [24]

Rozložení barevných pigmentů na bezbarvé látky je možné provést i jejich redukcí, kdy se přírodní barviva mění na bezbarvé leukosloučeniny. Takto dosažená bělost však není stálá, protože zbytky těchto rozložených látek, které zůstanou na vlákně, se postupně opět oxidují, např. již i vzdušným kyslíkem, mění se zpět na barevné sloučeniny a jsou příčinou postupného žloutnutí vyběleného materiálu.

Bavlna a její směsi se bělí pouze oxidačně, kdy se dosáhne podstatně stálejší bělosti.

Bělení se především provádí u těch textilních materiálů, které zůstávají bílé jako finální výrobek (např. ložní a stolní prádlo, tisky s bílou půdou apod.) nebo se barví na pastelové odstíny. I při barvení na sytější odstíny se u vybělených materiálů dosáhne vyšší brilantnosti vybarvení.

Praktický význam má bělení:

- chlornanem sodným  $\text{NaClO}$ ;
- chloritanem sodným  $\text{NaClO}_2$ ;
- peroxidem vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  [24]

### 2.2.3 Poškození celulóзовých vláken

Celulóзовá vlákna, jak přírodní, tak i chemická jsou snadno poškozována působením kyselin, oxidačními prostředky, roztoky alkálií (zejména za vyšší teploty a v přítomnosti vzdušného kyslíku), částečně i redukčními prostředky.

Působením těchto činitelů nastává degradace celulózy, která charakterizována zkracováním dlouhých řetězů makromolekul. Vlákně má za těchto podmínek nižší polymerační stupeň, a tím nižší hodnoty mechanické pevnosti.

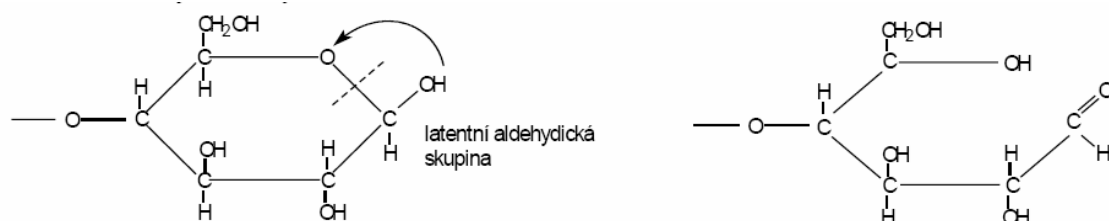
Při každém chemickém poškození se makromolekula celulózy více či méně odbourá a dochází k přerušení na uhlících v poloze 1 a 4. [26]

#### 2.2.3.1 *Vznik a identifikace aldehydických a karboxylových skupin na modifikované bavlně*

Bavlna působením chemických činidel podléhá depolymeraci a změnám svých funkčních skupin. Na jejich sledování je založena většina analytických metod.

Působením kyseliny dochází k hydrolytickému odbourávání celulózy - vzniká hydrocelulóza. Je to směs různě odbouraných celulóz s vyšším či nižším polymeračním stupněm podle intenzity hydrolyzy. Vnější znakem je pokles pevnosti až úplný rozpad vlákna. Nejrychlejší hydrolyzu celulózy způsobují anorganické kyseliny (i značně zředěné). Rychlost reakce značně roste s teplotou a

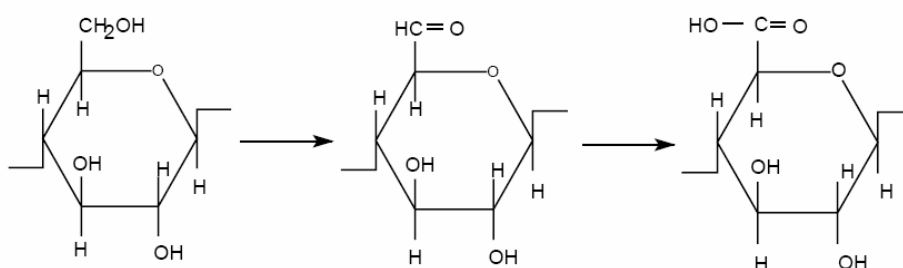
koncentrací. Hydrolytický rozklad způsobují i enzymy celulózy - ovšem značně pomaleji. Hydrolýzou polysacharidů se „odhaluje“ na každém přerušení řetězce jedna -CHO skupina (pokud je příslušný monosacharid redukovatelného typu, což je případ glukózy). [26]



**Obrázek 18:** Hydrolytické poškození celulózy s odhalením aldehydické skupiny [26]

Při poškození oxidovadly dochází obdobně jako při vzniku hydrocelulózy také k přerušení glukopyranózového řetězce v poloze 1 a 4. Aldehydická skupina na C1 se vlivem oxidačních činidel více či méně rychle (podle koncentrace, času, teploty, pH) převede na skupinu karboxylovou -COOH. Karboxylová skupina nemá redukční účinky a je jednoduše dokazatelná tím, že mechanismem iontové výměny vytváří iontové vazby s bazickými barvivy, např. methylenovou modří. [26]

Celulóza je velice citlivá k oxidačním činidlům. Při oxidačním poškození se nejprve oxidují reaktivnější primární alkoholické skupiny celulózy na uhlíku C6, což vede ke vzniku aldehydické skupiny -CHO, která další oxidací přechází na karboxylovou skupinu -COOH. [26]



**Rovnice 13:** Oxidační poškození za vzniku nejprve aldehydické a následně i karboxylové skupiny [26]

Rozlišují se dva typy oxycelulózy: kyselý a redukující.

Kyselý typ oxycelulózy obsahuje převážně karboxylové skupiny -COOH. Vzniká při oxidaci v alkalickém prostředí (např. při špatném vyprání alkálie po alkalickém zpracování, hlavně když zboží přichází do styku se vzdušným kyslíkem).

Redukující typ oxycelulózy vzniká v kyselém prostředí a obsahuje hlavně aldehydické skupiny -CHO. Tyto skupiny snadno přechází při další oxidaci na skupiny karboxylové.

V praxi většinou vznikají oba typy oxycelulózy vedle sebe, nazývají je pak: smíšený typ oxycelulózy. [26]

#### 2.2.3.1.1 *Cu-číslo*

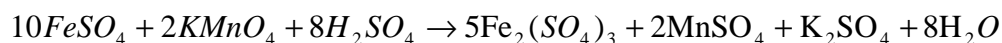
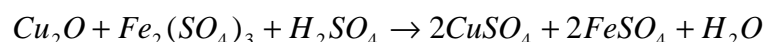
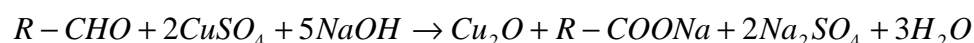
Jednou z hlavních a nejčastěji používaných metod kvantitativního stanovení hydrocelulózy resp. vzniku aldehydických skupin a současně i srovnávacího stanovení stupně poškození celulóзовého vlákna je stanovení čísla mědi. Je to dohodnutá veličina, která je ukazatelem redukční schopnosti vlákna a tím přítomnosti aldehydických skupin. [26]

Jejím nedostatkem je, že kromě hydrocelulózy reaguje také na všechny nečistoty působící redukčně, a proto je nezbytným předpokladem dosažení co nejspolehlivějších výsledků analýzy odstranění všech nečistot z vlákna před prováděním zkoušky.

V podstatě záleží tato metoda na přípravě vzorku zkoumaného textilního výrobku přesně stanovené velikosti, v jeho zpracování Fehlingovým činidlem a stanovení množství mědi, které se na vlákně usadí ve formě oxidu měďnatého.

Číslo mědi udává vlastně množství mědi v g, které se vyredukuje 100 gramy absolutně vysušeného zkoušeného materiálu.

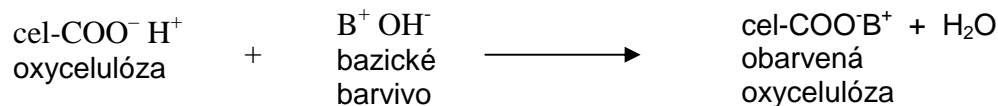
Čistá celulóza má číslo mědi 0,2 až 0,3, kdežto číslo mědi silně poškozené celulózy je dokonce až 10. [26]



**Rovnice 14:** *Rovnice probíhající při stanovení Cu-čísla*

#### 2.2.3.1.2 *Zkouška s metylénovou modří*

Působením oxidačních činidel na celulózu v alkalickém prostředí (působením vzdušného O<sub>2</sub> při alkalické vyvářce bavlny, při intenzivním chlornanovém bělení, nebo potřísněním materiálu koncentrovanějším roztokem NaClO) vzniká oxycelulóza kyselého typu, obsahující karboxylové skupiny –COOH (resp. –COONa). Ty jsou příčinou zvýšené afinity oxycelulózy ke kationtovým (bazickým) barvivům.



**Rovnice 15:** *Výměna  $\text{H}^+$  iontu za barvanou část z kationického barviva (methylenová modř)*

Zkouška s metylenovou modří, selže jak u mercerované bavlny, tak u nepoškozeného vlákna z regenerované celulózy – vlákno je již samo z předešlých operací značně poškozeno. [26]

### 2.2.3.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti celulóзовých vláken

- **Mechanické vlastnosti**

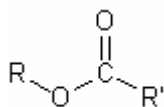
Tyto vlastnosti jsou citlivé na změnu vlhkosti (65% vede ke změně pevnosti a tažnosti o 4%). Vlhkost způsobí narušení vodíkových můstků a následně relaxaci napětí (vysoká deformabilita). [23]

- **Vliv teploty**

Do 120°C se téměř nic neděje. Žloutne při 120°C po 5 hodinách. Při 150°C zhředne, při 200-280°C dochází k dehydrataci, dekarboxylaci a následně k destrukci. Při prudkém sušení dochází k otevření kruhu. Důsledkem je hustší vrstva na povrchu vláken – zrohovatění. [23]

## 2.3 POLYESTER

Všeobecně jsou polyestery označovány jako látky, které obsahují esterovou vazbu. Jejich rozdílné vlastnosti a možnosti použití závisí na monomerech, z kterých jsou vyrobeny.



**Obrázek 19:** Esterová vazba

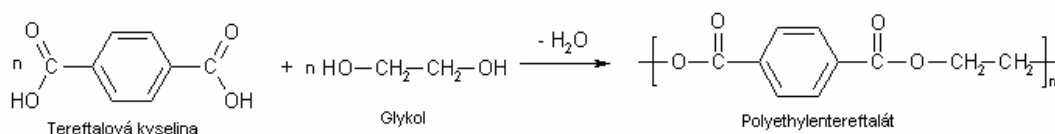
Polyester vzniká polykondenzací z hydroxykarboxylové kyseliny nebo z dikarboxylové kyseliny a diolu. [27]

### 2.3.1 Molekulární struktura PES

Nejdůležitější a nevýznamnější polyester je polyethyltereftalát (zkráceně PET), z kterého jsou vyráběna kromě chemických vláken také plastové lahve.

Nemodifikovaná PET vlákna se připravují z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu (glykolu). V první fázi se připraví bis(hydroxyethyl)tereftalát, který

zahříváním ve vakuu při 260 – 280°C tvoří *trans*-reesterifikační reakcí polyethyltereftalát. [28]



**Rovnice 16:** Znázornění reesterifikace kyseliny tereftalové ethylenglykolem (glykol). Podle fenomenologického dělení polyreakcí se jedná o polykondenzaci, kdy jako vedlejší produkt vzniká voda. [27]

Na strukturním vzorci je vidět, že PET je polární. Atomy kyslíku jsou polarizovány záporně a atomy uhlíku jsou polarizovány kladně, což způsobuje silné mezimolekulární síly. Molekula je lineární, není rozvětvená, což je předpoklad pro vznik krystalické oblasti a je tedy vhodná pro vznik vláken. [27]

Vlivem různých degradačních reakcí (hydrolýza, termofixace) vznikají koncové karboxylové skupiny -COOH. Karboxylové skupiny podporují další degradaci, neboť katalyzují hydrolýzu esterových vazeb. [28]

### 2.3.2 Chemické vlastnosti vláken

Polyesterová vlákna patří mezi nejstálější syntetická vlákna. Odolávají velmi dobře povětrnostním vlivům a jsou poměrně stálá i při vyšších teplotách. V extrémních podmínkách dochází k různým degradativním procesům (hydrolýza, termooxidační destrukce, fotodegradace).

Vyznačují se výbornou odolností vůči plísním, houbám, hmyzu a nízkým příjmem vlhkosti (standardní vlhkost 0,4%). Zdravotně jsou zcela nezávadná. [30]

- **Odolnost polyesterových vláken vůči oxidačním činidlům**

Odolnost polyesterových vláken vůči oxidačním činidlům je vynikající. Aceton, chloroform, benzen, trichlorethylen a chlorid uhličitý po 24 hodinovém působení za normální teploty nesnižují pevnost polyesterového vlákna. Redukční činidla také nemají podstatný vliv (krom fenolů, nitrobenzenu, kaprolaktamu a benzilalkoholu). [30]

- **Odolnost vláken proti alkáliím**

Vlivem degradativních procesů se snižuje délka polymerních řetězců. Může dojít k jejich statistickému praskání (náhodné porušování vazby v polymerním řetězci) nebo k depolymerizaci. [28]



- **Odolnost vůči kyselinám**

Polyesterové vlákno projevuje velmi dobrou odolnost vůči zředěným anorganickým i organickým kyselinám. Pouze koncentrovaná kyselina sírová a dusičná rozrušují vlákno při normální teplotě a za vysoké teploty vlákno rozpouští.[28]

### 2.3.3 Řízená povrchová degradace

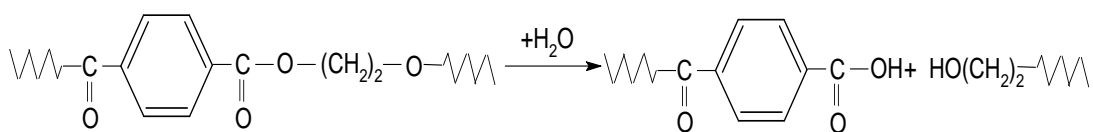
Řízenou povrchovou degradací je možno narušit kompaktní povrchovou strukturu PET vláken a zvýšit jejich měrný povrch. Současně se povrch hydrofilizuje vlivem karboxylových a hydroxylových skupin, které vznikly destrukcí esterových vazeb polyethyltereftalátu. Tím se zlepší sorpční vlastnosti, splývavost a omak. Je důležité, aby se podpovrchová struktura narušila co nejméně. V praxi se používá hydrolýza za pomoci NaOH při teplotách okolo 95°C. NaOH tvoří ve vodných roztocích poměrně objemné hydráty, jež nemohou pronikat do vlákna a proto dochází k hydrolýze postupně po vrstvách. [28]

#### 2.3.3.1 Hydrolytická degradace

Hydrolytická degradace probíhá vlivem agresivních kapalných prostředí ve třech fázích:

- adsorpce agresivní látky na povrch vláken
- difúze do podpovrchových vrstev
- chemická reakce s nejméně stabilními skupinami polymeru.

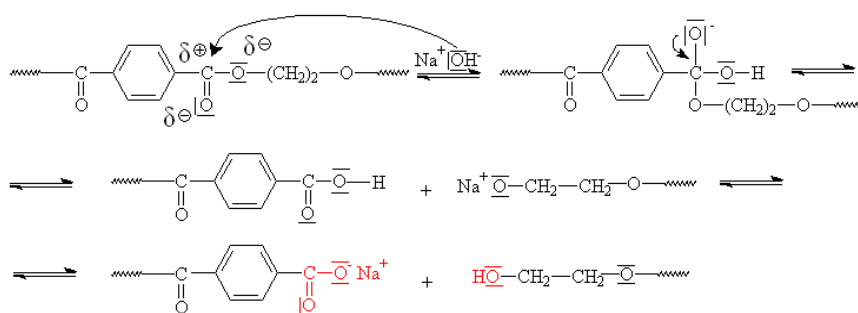
V PET vláknech jsou k hydrolýze poměrně náchylné esterové příp. etherové vazby, a to zejména v alkalickém prostředí.



**Rovnice 17:** Schématický průběh hydrolýzy

Ze schématického znázornění plyne, že hydrolytickou degradací vzrůstá počet karboxylových skupin ve vlákne. [28]

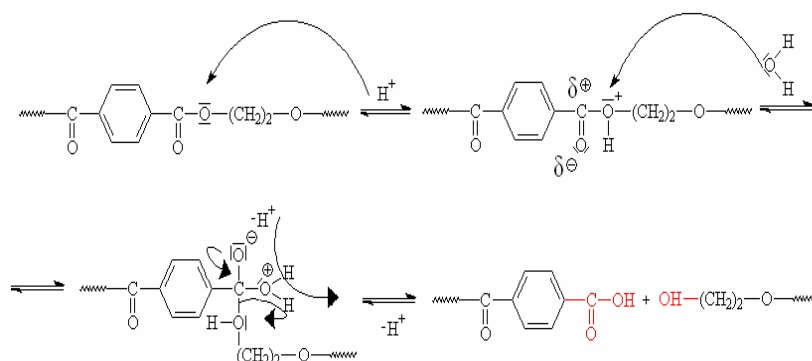
- Alkalická hydrolýza**



**Rovnice 18:** Znáznornění reakčního mechanismu při působení alkálie na polyethyltereftalát.

Alkálie působí na polyesterová vlákna tak, že je na povrchu postupně rozpouští a dochází k neustálému ztenčování vlákna. Průběh je ovlivněn teplotou a dobou působení. Povrchové vrstvy se postupně hydrolyzují, přičemž se zmenšujícím se průměrem vlákna úměrně klesá absolutní pevnost. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) nemá na polyesterové vlákno podstatně škodlivý vliv (v 5%ním roztoku po 16 -ti hodinovém působení při teplotě  $100^\circ\text{C}$  poklesne pevnost o mén ě než 5 %). [30]

- Kyselá hydrolýza**



**Rovnice 19:** Znáznornění reakčního mechanismu při působení kyseliny na polyethyltereftalát.

V kyselém prostředí je prvním stupněm hydrolýzy protonizace kyslíku v esterové vazbě. Vlivem vody pak dochází k rozštěpení esterové vazby. K degradaci může dojít i dlouhodobým vařením PET ve vodě. Po hodinovém varu klesne pevnost PET vlákna o 1,54 % a po 333 hodinách je to až o 64 %. [30]

Při postupné hydrolýze je měřítkem degradace úbytek hmotnosti vláken. Narušení povrchu polyethyltereftalátových vláken a jejich částečné hydrofilizace lze dosáhnout působením studené plazmy ve vzdušném prostředí, pomocí koronového výboje a dnes také pomocí působení enzymů. [30,31]

### 2.3.4 Fyzikální a mechanické vlastnosti polyesterových vláken

- ***Teplota tání a teplota skelného přechodu***

Polymerní materiály tají vždy v určitém teplotním intervalu. Za reálných podmínek ohřevu taje PET 250–260°C. Teplota skelného přechodu je mírou pohyblivosti segmentů amorfní fáze. U PET vláken je relativně vysoká teplota skelného přechodu (70°C) způsobena malou pohyblivostí tuhých p-fenylenových skupin [28].

- ***Mechanické vlastnosti***

Polyesterové vlákno má až trojnásobně větší pevnost než vlna. Tažností převyšuje ostatní vlákna a za mokra se její hodnota nemění [30].

Navlhavost polyesterového vlákna je nepatrná. Vlákno nepřijímá vodu ani pot. Bobtnavost se pohybuje od 3–4 % a hodnota navlhavosti je 0,4 % [5]. Malý obsah vlhkosti způsobuje problémy s odvodem elektrostatického náboje, jehož hromadění vede k přitahování nečistot a je příčinou zvýšené špinivosti polyesterových vláken [30].

Stálost polyesterového vlákna na světle je dobrá. Na přímém slunečním světle, jemuž bylo vystaveno po dobu 600 hodin, ztrácí PES vlákno asi 60 % pevnosti (podobně jako bavlna). V plameni se PES vlákno smršťuje, pak se taví a tvoří se hnědá kulička. Je-li teplota plamene dost vysoká a styk dosti dlouhý, začíná hořet čadivým plamenem, ale pomalu. Roztavená část má sklon odpadávat a zbytek už obvykle nehoří [30].

# 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 3.1 POUŽITÝ MATERIÁL

Použitým materiálem byla normovaná bavlněná stříž (30 x 12 ČSN 80 0101), která sloužila pro důkaz vzniku nových funkčních skupin působením plazmatu za použití klasických laboratorních metod používaných pro důkazy poškození bavlněných vláken (měďné číslo jako identifikace aldehydických skupin a důkaz karboxylových skupin pomocí methylenové modře).

Dále byla použita rezná bavlněná tkanina dvojí plošné hmotnosti ( $115\text{g.m}^{-2}$ ,  $218\text{g.m}^{-2}$ ) pro plazmatickou úpravu jako náhrada vyvářky v předúpravě bavlny. Byla zkoušena hydrofilita pomocí smáčecího testu, rovnoměrnost vybarvení přímými barvivy a testování sací výšky.

Druhým testovaným materiálem byly dvě polyesterové stříže s odlišnou dostavou útku  $D_0=17\text{cm}^{-1}$  a  $D_0=23\text{cm}^{-1}$ , na kterých bylo též použito plazmatické úpravy. Na polyesteru jako na necelulózovém materiálu bylo testováno Cu-číslo charakteristické pro stanovení míry poškozené bavlny (důkaz aldehydických skupin) a dále barvicí test kationtovým barvivem pro důkaz karboxylových skupin (Astrazonrot GTL). Na obou polyesterech byl experiment prováděn paralelně.

## 3.2 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH PŘÍPRAVKŮ

### *Předúprava materiálu*

- **Extrakce**

CHLOROFORM (trichlormetan) -  $\text{CHCl}_3$

- organické rozpouštědlo nepolárních sloučenin (halogenderivát)
- bezbarvá těkavá, nehořlavá kapalina charakteristického nasládlého zápachu
- výrobce Lachema a.s., Neratovice

- **Vyvářka bavlny**

UHLIČITAN SODNÝ (soda) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- v bezvodém stavu bílý prášek
- ve vodě se snadno rozpouští za uvolnění hydratačního tepla
- výrobce Lachema a.s., Neratovice

- **Oxidační bělení**

UHLIČITAN SODNÝ (soda) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- v bezvodém stavu bílý prášek
- ve vodě se snadno rozpouští za uvolnění hydratačního tepla
- výrobce Lachema a.s., Neratovice

PEROXID VODÍKU –  $\text{H}_2\text{O}_2$

- oxidační činidlo, kapalina čiré barvy 30%-ní v čistotě p.a.
- Penta Chrudim

- **Odšlichtování a alkalická vyvážka**

**Odšlichtování**

TEXAMYL NU (NT, NS)

- bakteriální  $\alpha$  – amyláza, tekutý, bez ionogenity
- odšlichtovací prostředek.
- Inotex spol. s.r.o, Dvůr Králové nad Labem

SLOVAFOL 909

- neionogenní smáčecí prostředek
- ENASPOL a.s., Ústí nad Labem

CHLORID SODNÝ -  $\text{NaCl}$

- čistota p.a.
- bílá krystalická látka, zdraví není nebezpečná
- Lachema, závod Neratovice

HYDROXID AMONNÝ -  $\text{NH}_4\text{OH}$

- upravuje pH roztoku
- čirá bezbarvá kapalina
- toxická, nebezpečná látka zásadité povahy

**Identifikace šlichty**

JÓD –  $\text{I}_2$

- čistý

- červenofialové jehličky
- zdraví škodliví při vdechnutí a styku s kůží
- Penta Chrudim

#### JODID DRASELNÝ - KI

- čistý
- prášek
- dráždí oči, pokožku a může způsobit znecitlivění
- Penta Chrudim

#### ***Alkalická vyvářka***

#### HYDROXID SODNÝ - NaOH

- v p.a. čistotě
- silně zásaditá anorganická sloučenina
- pevná bílá látka ve formě peciček
- hygroskopická a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu
- velmi silná žíravina a zdraví škodlivá látka
- Lachema a.s., Neratovice

#### SYNTRON B

- komplexotvorný (sekvestrační) přípravek
- tetrasodná sůl kyseliny etylendiaminotetraoctové
- slabě viskózní žlutá až zelenožlutá kapalina
- dráždí oči, kůži a dýchací cesty
- Lučební závody Draslovka a.s. Kolín

#### ALFONAL K

- neinogenní smáčecí přípravek
- netoxický; v koncentrovaném stavu může vyvolat podráždění pokožky a sliznice
- ENASPOL a.s., Ústí nad Labem

- **Identifikace aldehydických skupin na bavlně (Cu- číslo)**

PENTA HYDRÁT SÍRANU MĚDNATÉHO –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (modrá skalice)

- lazurově modré trojklonné krystaly
- ve vodě dobře rozpustný
- Penta Chrudim

KYSELINA SÍROVÁ –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

- nažloutlá kapalina neomezeně mísitelná s vodou
- silná dvojsytná kyselina
- koncentrovaná (96–98 %) má silné dehydratační a oxidační (zvláště za horka) účinky
- žíravina, způsobuje dehydrataci (zuhelnatění) organických látek
- Penta Chrudim

VINAN SODNO-DRASELNÝ –  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Seignettova sůl)

- p.a.
- sypká bílá krystalická látka
- zdraví není škodlivý
- Penta Chrudim

HYDROXID SODNÝ -  $\text{NaOH}$

- v p.a. čistotě
- silně zásaditá anorganická sloučenina
- pevná bílá látka ve formě peciček
- hygroskopická a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu
- velmi silná žíravina a zdraví škodlivá látka
- výrobce Lachema a.s., Neratovice

SÍRAN ŽELEZITÝ –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

- v p.a. čistotě
- hnědá kapalina

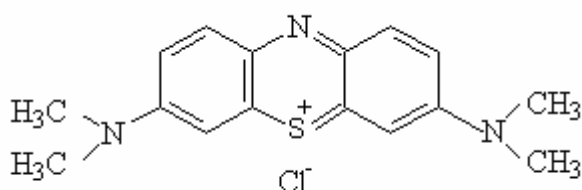
- působí dráždivě na kůži a sliznice, může vyvolávat zanícení, zvláště ohroženy jsou oči
- Penta Chrudim

#### MANGANISTAN DRASELNÝ – $\text{KMnO}_4$

- tmavě fialový
- silné oxidační činidlo
- podporuje samovznícení hořlavých látek a je zdraví škodlivý
- Spolchemie, Ústí nad labem

#### • **Identifikace karboxylových skupin na bavlně methylenovou modří**

#### METHYLENOVÁ MODŘ (C.I. Basic Blue 9)

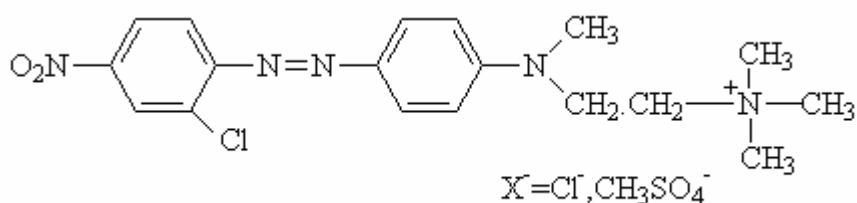


- kationtové barvivo

#### • **Barvicí testy**

#### **Barvení kationtovými barvivy**

#### ASTRAZONROT GTL (C.I. Basic Red 18)



- kationtové barvivo

#### KYSELINA OCTOVÁ - $\text{CH}_3\text{COOH}$

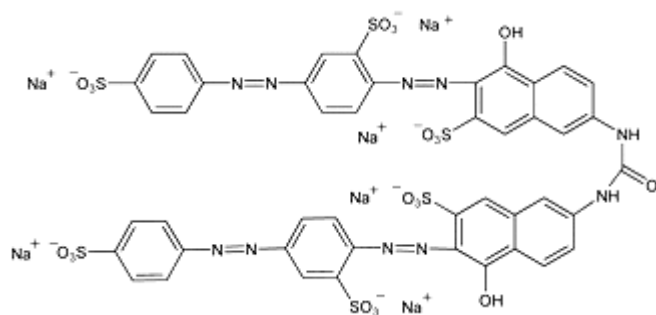
- slabá organická kyselina, čiré barvy dokonale mísitelná s vodou



- ostrý zápach
- koncentrovaná je agresivní a může způsobit při kontaktu s kůží rozsáhlé popáleniny
- výrobce Lachema a.s., Neratovice

### **Barvení přímými barvivy**

SATURNOVÁ ČERVENĚ F3B (C.I. Direkt Red 80)



- přímé barvivo

CHLORID SODNÝ - NaCl

- v čistotě p.a.
- pro barvení se používá jako neutrální elektrolyt
- bílá krystalická látka, zdraví není škodlivá
- Lachema, závod Neratovice

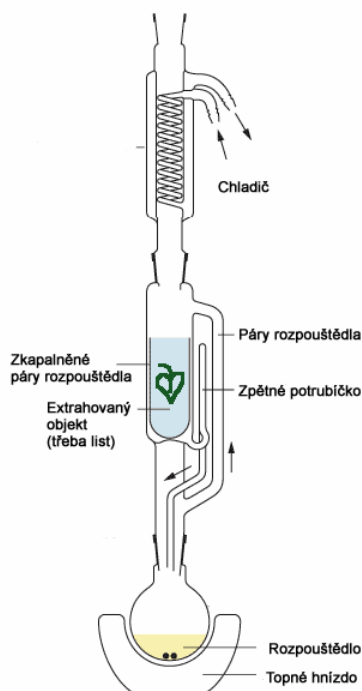
## **3.3 POUŽITÉ METODY**

### **3.3.1 Předúprava materiálu**

#### **3.3.1.1 Extrakce**

Odstranění polárních nečistot z povrchu materiálu probíhalo pomocí extrakce v 8 cyklech v Soxhletově extraktoru (obrázek 20) za použití chloroformu jako organického rozpouštědla.

Materiál byl stočen do ruličky (extrahovaný materiál) v praven do extrakčního nástavce. Po extrakci byly vzorky ještě hodinu vyvařeny v destilované vodě a následně ve studené opláchnuty.



**Obrázek 20:** Soxhletův extraktor (Soxhlet) funguje tak, že se rozpouštědlo dole uvede topením do varu a po šipce nahoru jdou jeho páry, ty na chladiči nahoře zkondenzují a stékají na extrahovaný objekt[40]

### 3.3.1.2 Vyvážka a oxidační bělení bavlny

- **Vyvážka sodou**

Vzorky bavlněné tkaniny zbavené polárních nečistot o hmotnosti 1g po plazmatické úpravě a rovněž vzorky bez úpravy byly podrobeny alkalické vyvážce. Do odměrné baňky byl připraven roztok  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o koncentraci  $2\text{g.l}^{-1}$ . V takto koncentrovaném roztoku byly vyváženy vzorky po modifikaci plazmou a původní vzorky bez úpravy 1hodinu od dosažení varu.

- **Oxidační bělení bavlny**

Vzorky bavlněné tkaniny zbavené polárních nečistot o hmotnosti 1g po plazmatické úpravě a rovněž vzorky bez povrchové úpravy, byly podrobeny oxidačnímu bělení peroxidem vodíku. Do odměrné baňky byl připraven roztok  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $2\text{g.l}^{-1}$ ) a  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10\text{g.l}^{-1}$ ). V takto koncentrovaném roztoku byly ponechány vzorky po modifikaci plazmou a původní vzorky bez úpravy 1hodinu od dosažení varu.

### 3.3.1.3 Odšlichtování a alkalická vyvářka rezné bavlny

Na vzorcích rezné bavlny o dvou rozdílných plošných hmotnostech ( $115\text{g.m}^{-2}$ ,  $218\text{g.m}^{-2}$ ) byla provedena identifikace šlichty, odstranění šlichty tzv. odšlichtování a alkalická vyvářka na již odšlichtovaných vzorcích.

Nejprve pomocí kapky jodového roztoku ( $4\text{g.l}^{-1}\text{ I}_2$  a  $6\text{g.l}^{-1}\text{ KI}$ ) byla identifikována škrobová šlichta díky modrému zbarvení tkaniny. Následovalo odšlichtování pro škrobovou šlichtu podle níže uvedeného postupu:

$2 \div 4\text{ g. l}^{-1}$  Texamylu NU (NT, NS) (bakteriální  $\alpha$  - amyláza)

$0,5 \div 1\text{ g. l}^{-1}$  Slovafolu 909 (neionogenní smáčecí prostředek)

$1\text{ g. l}^{-1}\text{ NaCl}$

pH =  $6,0 \div 7,0$  nastaveno  $\text{NH}_4\text{OH}$

délka lázně 1 : 100

teplota lázně  $80 \div 90\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu  $10 \div 15$  minut

Během odšlichtování byl proveden důkaz stupně odbourání škrobu pomocí kapky jodového roztoku ( $4\text{ g.l}^{-1}\text{ I}_2$  a  $6\text{g.l}^{-1}\text{ KI}$ ) [34]

**Tabulka 2:** Zbarvení tkaniny při identifikaci stupně odbourání škrobu jodovým roztokem [34]

Zbarvení	Stupeň odbourání škrobu
modré	přítomen škrob
fialové-purpurové	částečně odbourán
červené-hnědočervené	odbourán na dextrin
hnědé	dokonale odbourán
žluté	není přítomen

Na odšlichtovaných vzorcích bavlněné tkaniny byla aplikována alkalická vyvářka hydroxidem sodným dle následujícího předpisu:

$1 \div 2\text{ ml. l}^{-1}$  louhu sodného  $\text{NaOH}$  38 °Bé

$0,25\text{ g. l}^{-1}$  Syntronu B (anionaktivní sekvestrační přípravek)

$0,5 \div 1\text{ g. l}^{-1}$  Alfonalu K (neinogenní smáčecí přípravek)

vyvářka probíhala při teplotě  $95\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 20 minut [34]

### **3.3.1.4 Plazmatická úprava**

Vzorky bavlněné a polyesterové tkaniny zbavené polárních nečistot byly naplazmovány plazmochemickým reaktorem DCSBD s lineárním posunem při výkonu 300W.

Zařízení je určeno pro opracování rovinných materiálů do velikosti formátu A4 plazmatem za atmosférického tlaku, v různých pracovních plynech. Opracovávaný vzorek se pomocí vakuových přísavek připevní k pohyblivému vozíku, který je spojený s lineárním posuvem (obrázek 21). Po zapálení výboje na povrchu keramické elektrody (obrázek 22) se pohyblivý vozík uvede do chodu, a připevněný vzorek se tak dostane do kontaktu s plazmatem. Zařízení tak simuluje podmínky kontinuálního opracování vzorku.

**Komponenty plazmového reaktoru jsou:**

#### ***DCSBD plazmochemický box***

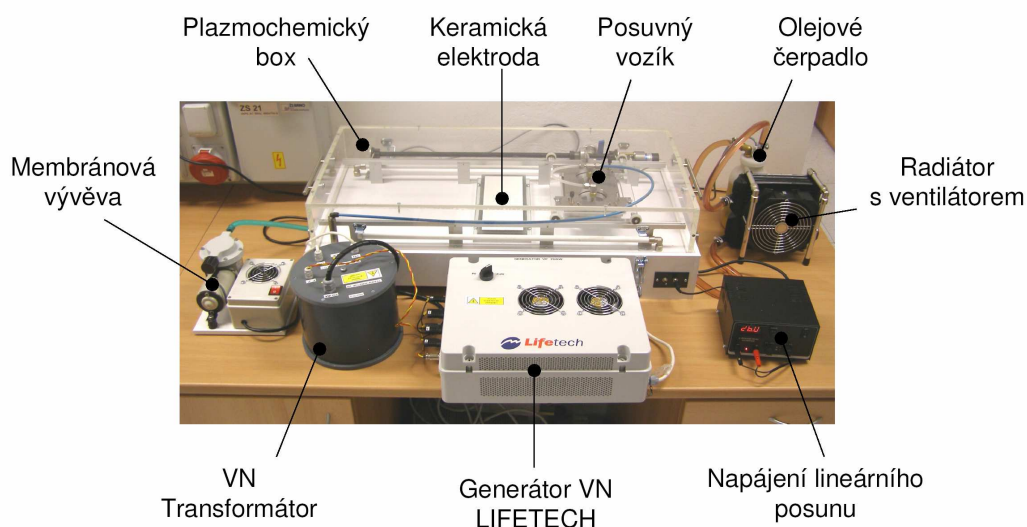
- uzavíratelný box pro práci DCSBD v různých pracovních plynech
- materiál je připevněný k lavici s lineárním posunem, s regulovatelnou rychlostí posunu
- uchycení vzorku je zabezpečené membránovou vývěvou

#### ***DCSBD keramická výbojka***

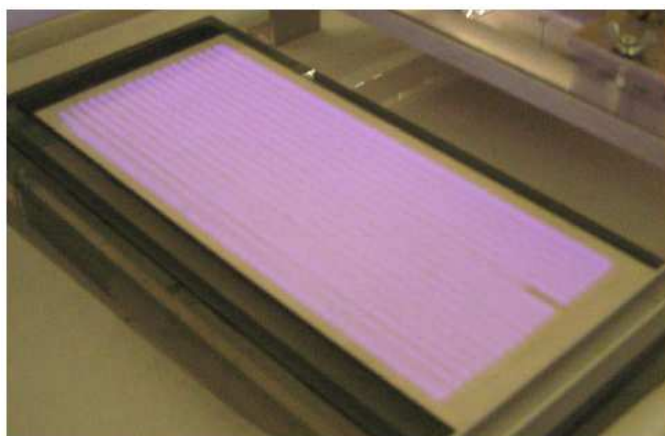
- olejem chlazená keramická elektroda z 96%-ního  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- rozměry aktivní plochy 9x20 cm
- součástí zařízení je olejové čerpadlo a vzduchový chladič oleje

#### ***VN napájecí zdroj pro DCSBD elektrodu***

- 300 - 500 Watt, 10-20 kHz,
- olejem izolovaný transformátor



**Obrázek 21:** Plazmochemický reaktor DCSBD s lineárním posunem



**Obrázek 22:** Výboj na keramické elektrodě.

- **Bavlněná stříž (30 x 12 ČSN 80 0101)**

Vzorky o velikosti 7x30cm byly plazmovány plazmochemickým reaktorem DCSBD s lineárním posunem o výkonu 300W a s napětím vozíku 10V, který má elektromotorek a u něj se nastavuje právě napětí, čímž se reguluje rychlost přejetí vozíku nad elektrodou. Přejezdů bylo celkem deset (styk s plazmatem trvá asi 10s při jednom přejezdu).

- **Režná bavlna ( $\rho=115\text{g.m}^{-2}$ ;  $\rho=218\text{g.m}^{-2}$ )**

Vzorky režné bavlny o dvou rozdílných plošných hmotnostech ( $115\text{g.m}^{-2}$ ,  $218\text{g.m}^{-2}$ ) byly bez jakékoliv předešlé úpravy (bez odstranění nečistot) naplazmovány plazmochemickým reaktorem DCSBD s lineárním posunem o výkonu

300W v těchto sekundových intervalech: 0, 30, 60, 90, 120s ve stacionární poloze z obou stran.

- **PES** ( $D_i=17\text{cm}^{-1}$   $D_o=20\text{cm}^{-1}$ ;  $D_i=23\text{cm}^{-1}$   $D_o=20\text{cm}^{-1}$ )

Vzorky PES tkaniny zbavené polárních nečistot byly plazmovány plazmochemickým reaktorem DCSBD s lineárním posunem o výkonu 300W v těchto sekundových intervalech: 0, 60, 90, 120 a 150s. ve stacionární poloze z jedné strany.

### 3.3.2 Analýza materiálu

#### 3.3.2.1 Identifikace aldehydických skupin na bavlně (Cu-číslo)

Přesně zvážené vzorky (cca 1g) naplazmované (viz.3.3.1.4) a neplazmované bavlněné stříže upravené vyvářkou a oxidačním bělením (v případě naplazmovaných vzorků byly tyto operace jako vyvářka a oxidační bělení provedeny ihned po expozici plazmatem) i bez těchto úprav byly vloženy na 3 minuty do 80 ml vroucího Fehlingova roztoku získaného slitím stejných objemů Fehlingových roztoků I + II.

Postup pro přípravu Fehlingova roztoku pro analýzu:

Fehling I:

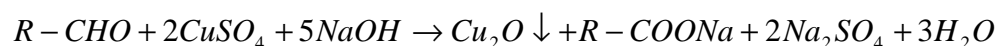
- 69,28g.l<sup>-1</sup> pentahydrátu síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- několik kapek koncentrované kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Fehling II:

- 140g.l<sup>-1</sup> hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ )
- 350g.l<sup>-1</sup> vinanu sodno-draselného ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

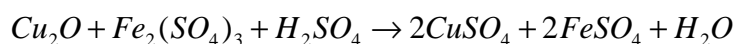
Před použitím se oba roztoky smíchaly v poměru 1:1

Po tří minutovém varu, byly vzorky propláchnuty velkým množstvím horké a studené vody.



**Rovnice 20:** Redukce síranu měďnatého na oxid měďný

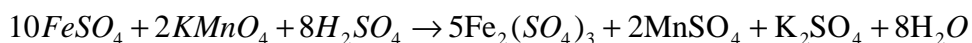
Promytá vlákna obsahující vyloučený  $\text{Cu}_2\text{O}$  (rovnice 20) byla v kádince převrstvena 25 ml studeného silně kyselého roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  (tzv. roztok III : 50 g síranu železitého a 200 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konc. v 1 litru). Po několika minutách byl všechen  $\text{Cu}_2\text{O}$  rozpuštěn - oxidace na  $\text{Cu}^{2+}$  a hnědá sraženina zmizí (rovnice 21).



**Rovnice 21:** *Převedení oxidu měďného na síran měďnatý za vyloučení stechiometrického množství síranu železnatého*

Celý obsah kádinky byl přefiltrován a materiál promyt tentokrát jen zcela minimálním množstvím horké a pak studené vody (cca 2 x 15 ml). Materiál byl odmačknut. Veškerá kapalina byla kvantitativně zachycována k titraci.

$\text{Fe}^{2+}$  ionty ve filtrátu byly titrovány  $0,02\text{mol.l}^{-1}$  roztokem  $\text{KMnO}_4$  až do prvního trvalého růžového zabarvení titrovaného roztoku. To je stav, kdy bylo dosaženo bodu ekvivalence a nedochází už k redukci  $\text{Mn}^{7+}$  na bezbarvý  $\text{Mn}^{2+}$  iont (rovnice 22).



**Rovnice 22:** *Manganometrická titrace (oxidačně-redukční). Oxidace síranu měďnatého na síran železitý.*

### 3.3.2.2 Identifikace karboxylových skupin na bavlně methylenovou modří

Vzorky naplazmované (viz.3.3.1.4) a neplazmované bavlněné stříže, byly upraveny vyvářkou a oxidačním bělením (viz. 3.3.1.2). Vyvářka a oxidační bělení byly zařazeny u plazmaticky upravených vzorků ihned po expozici plazmou. Vzorky s těmito úpravami a bez nich, byly barveny 5 minut v  $80^\circ\text{C}$  teplém 0,1%-ním vodném roztoku methylenové modře (viz. Kationtová barviva 3.3.2.3.1). Závěrem byly vypírány v horké vodě tak dlouho, až v oplachovací vodě nebylo přítomno žádné barvivo.

Podle sytosti výsledného zbarvení můžeme také usuzovat stupeň chemického poškození.

### 3.3.2.3 Barvicí testy

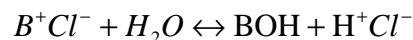
#### 3.3.2.3.1 Kationaktivní barviva (Basic Dyes)

Barevný iont kationtových barviv nese kladný náboj na kvartérním dusíku a váže se iontovou vazbou na  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$  a  $-\text{COO}^-$  skupiny akrylových vláken (tj. aniontově modifikovaných) a obdobně i na  $-\text{SO}_3^-$  aniontově modifikovaných polyesterových vláken.

Pro barvení dalších vláken dnes nemají kationická barviva žádný význam, i když některá z nich výrazně barví: vlnu a přírodní hedvábí (iontovou vazbu s  $-\text{COO}^-$  vlákna), méně výrazně acetátová vlákna.

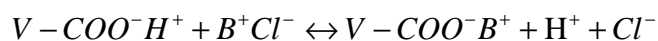
První kationická barviva (převážně deriváty trifenylmethanu) vykazovala značnou bazicitu – proto původně zvana bazická. U pozdějších struktur přizpůsobovaných již barvení PAN-vláken je bazicita nepatrná (jde o tzv.

LEWISOVY pseudobáze). Některá z nich již v neutrálním prostředí hydrolyzují na nepatrně disociovaný a téměř nerozpustný hydroxid:



**Rovnice 23:** *Hydrolýza kationického barviva za vzniku téměř nerozpustného hydroxidu.*

A proto je třeba udržovat pH barvicích lázní v kyselé oblasti, ačkoliv teoreticky by bylo pro sorpci na vlákna výhodnější pH vyšší – anionické skupiny vláken jsou více disociovány. Reálným kompromisem je používání slabě kyselých barvicích lázní, kdy všechny vazné skupiny, tj.  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  (případně ve formě  $Na^+$ ) jsou ještě dostatečně disociovány a jsou schopny vytvářet s barevným kationtem málo rozpustnou iontovou sůl (důležitou doplňující roli pro zvýšení stálosti vykazují fyzikální přitažlivé síly). [32]



*vlákno                      barvivo      vybarvení*

**Rovnice 24:** *Iontová výměna bezbarvého protiiontu za barevný iont.*

Barvení bylo aplikováno na PES tkanině upravené plazmatickou modifikací (viz.3.3.1.4).

Bylo použito kationtové barvivo (Astrazonrot GTL) pro identifikaci karboxylových skupin  $-COOH$ .

#### • **ASTRAZON**

Barvicí předpis:

- koncentrace barviva 1g/l
- objem 100ml
- 0,1ml konc.  $CH_3COOH$
- barvení po dobu 1-2 minut při  $21^\circ C$
- závěrečné zpracování: oplachování ve studené a tekoucí vodě
- sušení při  $50^\circ C$

Nejprve byl připraven zásobní roztok barviva. Barvivo bylo natěsnáno 0,1ml koncentrované kyseliny octové a poté kvantitativně převedeno do odměrné baňky o objemu 100ml. Z takto připraveného zásobního roztoku bylo vždy odebráno cca 10ml a po dobu 2 minuty byly vzorky o velikosti cca 3x4cm ponechány v roztoku barviva.

Následovalo oplachování pod studenou a tekoucí vodou.



### 3.3.2.3.2 *Přímá barviva(Direct Dyes)*

Jsou dobře rozpustné soli barevných sulfokyselin. Snadno obarvují bavlněná i polyamidová a proteinová vlákna. Typická je dlouhá lineární molekula (přimknutí k řetězci celulózy) nesoucí kromě sulfoskupin i  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  i další polární skupiny zprostředkující s  $-\text{OH}$  skupinami celulózy (případně i polyamidu a vlny) vazbu vodíkovými můstky. Převážně jde o disazo-, tri- a výjim. tetraazobarviva. Jde o jednoduše aplikovatelná a levná barviva. Jedinou základní přísadou je neutrální elektrolyt:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{NaCl}$  v dávkách  $5\text{--}15\text{ g.l}^{-1}$  a mírná alkalizace (není však podmínkou) přísadou sody. Velké molekuly a poměrně složitá absorpční spektra však vedou k nepřiliš čistým odstínům. Barví se 30 - 60 minut z lázně blízke varu.

Barvení bylo aplikováno na rezné bavlněné tkanině upravené plazmatickou modifikací (viz. 3.3.1.4) a dále též na tomto materiálu upraveného odšlichtováním a alkalickou vyvářkou dle postupu uvedeného v kapitole 3.3.1.3.

- **Saturnová červeň F3B**

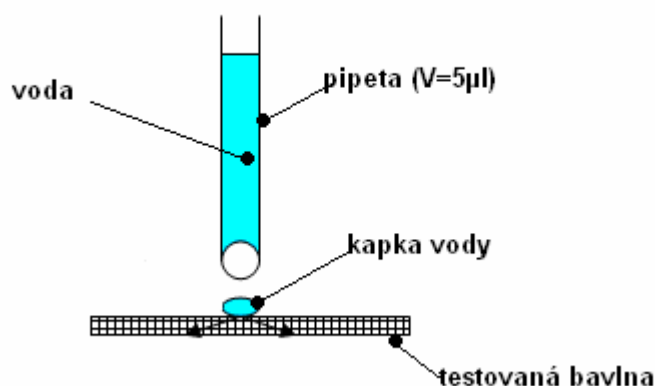
Barvicí předpis:

- 3% - ní vybarvení
- poměr lázně 1:100
- 10g/l  $\text{NaCl}$
- barvení po dobu 30 minut při  $80^\circ\text{C}$
- závěrečné zpracování: oplachování v teplé, ve studené a tekoucí vodě
- sušení při  $50^\circ\text{C}$

Nejprve byl připraven zásobní roztok barviva. Barvivo bylo natěsnáno pomocí destilované vody a poté kvantitativně převedeno do odměrné baňky. Z takto připraveného zásobního roztoku byly připraveny barvicí lázně v poměru 1:100. Barvení probíhalo na termostatované lázni ( $80^\circ\text{C}$ ). Následovalo oplachování v horké vodě, dále ve studené a nakonec opláchnutí pod tekoucí vodou.

### 3.3.2.4 *Smáček test*

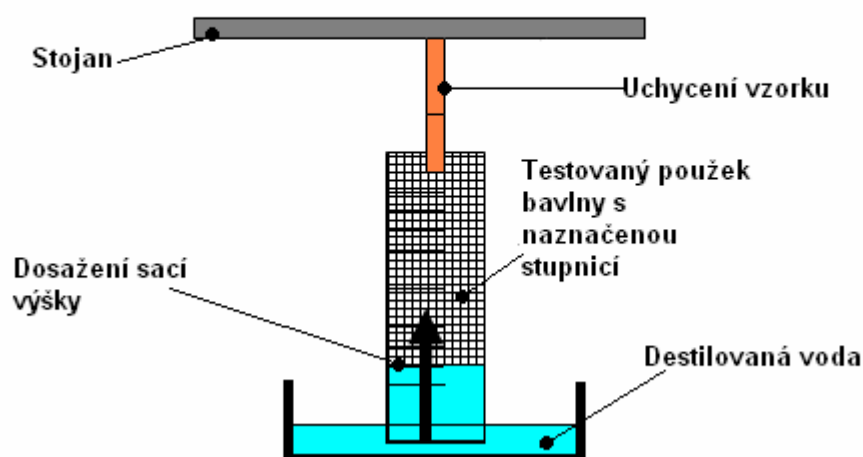
Na rezný bavlněný materiál, který byl upraven jak plazmatickou modifikací (viz.3.3.1.4) tak klasickou cestou jakou je odšlichtování a vyvářka (viz.3.3.1.3), byla nanesena kapka destilované vody mikropipetou o definovaném objemu  $5\mu\text{l}$  a byl sledován čas, za který se kapka plně vsákne do materiálu.



**Obrázek 23:** Smáček test. Hodnotí se doba, za kterou se kapka vsákne do testované textilie.

### 3.3.2.5 Sací výška

Proužky bavlněného rezného materiálu po plazmatické expozici (viz.3.3.1.4), dále pak po klasickém odšlichtování a alkalické vyvářce (viz.3.3.1.3) o velikosti 15x120mm byly podrobeny testu sací výšky. Kdy testovaný proužek byl pomocí kolíčku uchycen ke stojanu. Na materiál bylo načrtnuto měřítko o velikosti 100mm. Proužek byl 1mm ponořen do destilované vody a v závislosti na čase byla sledována od okamžiku ponoření výška nasáknutí materiálu v těchto časových intervalech 1, 2, 5, 10, 15, 30 minut. Přesný popis sestavení aparatury je zřetelný z obrázku 24.



**Obrázek 24:** Testovaná textilie se testuje kolmo k hladině, sleduje se sací výška v závislosti na čase.

### 3.3.2.6 Měření remise

Remise je schopnost barevného materiálu odrážet světlo, které je v určitém spektrálním složení vnímáno lidským okem jako konečná barva textilie. Na remisi se podílí podstatnou měrou barvivo upevněné na vlákne a jen nepatrnou měrou vlákno samotné. Bílá textilie odráží téměř všechno světlo na ni dopadající, černá téměř vše absorbuje.

Jsme schopni objektivně změřit remisi materiálu pomocí spektrofotometru. Pro každou vlnovou délku lze změřit hodnotu remise dopadajícího záření a z těchto údajů získat remisní křivku. Pomocí remisních hodnot a remisní křivky je možné porovnávat dosažená vybarvení, určovat koncentraci barviva na vlákne a vypočítávat barvicí receptury. Při výpočtu koncentrace barviva na vlákne z remisní křivky jde v podstatě o nalezení vztahu mezi remisí barevného materiálu a koncentrací barviva na textilním vlákne. Tuto závislost řeší tzv. Kubelka – Munkova funkce.

Sytost vybarvení se objektivně vyjadřuje jako K/S hodnota z Kubelka – Munkovy rovnice a určuje se z procenta remise R [%] při vlnové délce odpovídající maximální absorpci světla. [32]

Obarvené vzorky byly proměřeny na remisním spektrofotometru od firmy Datacolor při velikosti clony 5mm.

Výsledná data remisních křivek z Datacoloru byla zpracována v programu EXCEL. Vybraná vlnová délka odpovídající minimu remise (resp. absorpčnímu maximu) byla přepočtena na K/S hodnotu pomocí Kubelka – Munkovy funkce.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

Rovnice 25: Vzorec pro výpočet K/S hodnoty[32]

K.....absorpční koeficient [-]

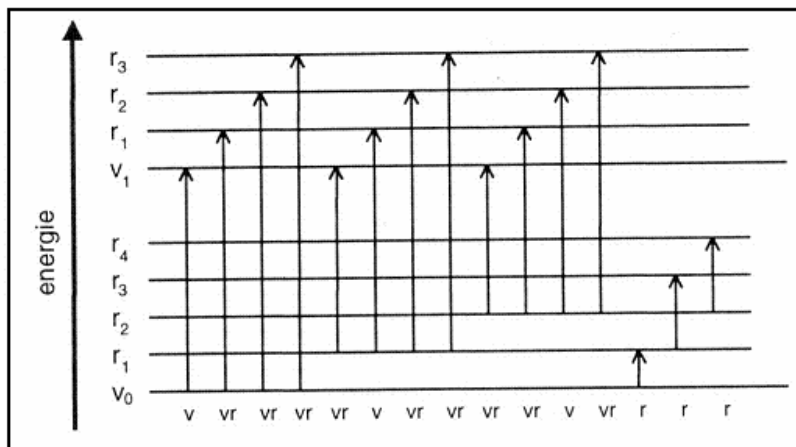
S.....rozptylový koeficient [-]

R.....remise [-]

### 3.3.2.7 IČ spektroskopie

Principem infračervené spektroskopie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než záření ultrafialové a viditelné. Pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000μm. V infračervené spektroskopii se běžně místo vlnové délky používá vlnočet. Nejdůležitější oblast pro infračervenou spektroskopii je 4000-670 cm<sup>-1</sup>. Infračervená oblast se rozděluje na tři části:

- blízká infračervená oblast  
(0,78 – 2,5  $\mu\text{m}$  tj. 12800 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ );
- střední infračervená oblast  
(2,5 – 50  $\mu\text{m}$  tj. 4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$ );
- vzdálená infračervená oblast  
(50 – 1000  $\mu\text{m}$  tj. 200 – 10  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Obrázek 25:** Schéma některých vibračních ( $v$ ), vibračně – rotačních ( $vr$ ) a rotačních ( $r$ ) přechodů v molekule

Energie infračerveného záření již nestačí na změny elektronových stavů, způsobuje pouze změny vibračních a rotačních stavů molekul. Proto infračervená absorpční spektra jsou spektra vibračně rotační.

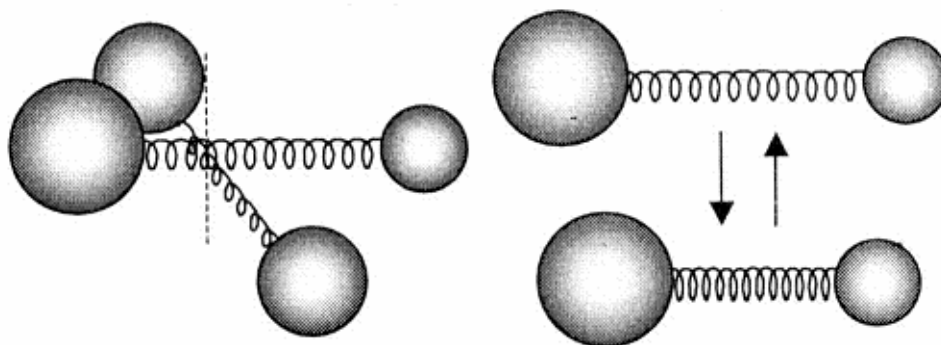
Energetické hladiny rotačních stavů jsou si podstatně blíže než energetické hladiny vibračních stavů. Nastávají – li změny vibračních stavů, jsou doprovázeny i změnami rotačních stavů.

V infračervených spektrech se sleduje závislost transmitance nebo absorbance na vlnótu absorbovaného záření. Spektrum je pásové. Pásky ve spektru odpovídají různým typům vlnových přechodů.

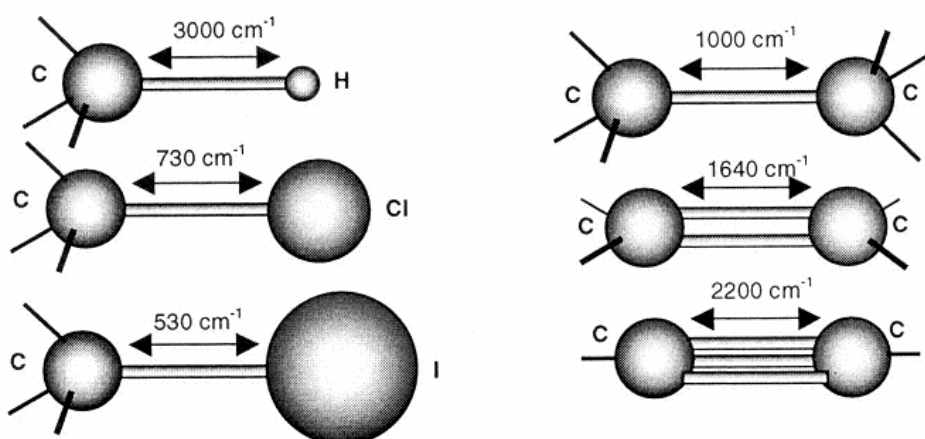
Rotace: Molekula rotuje kolem svého těžiště. Energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby

Vibrace: Vazba mezi atomy se chová jako pružina, na které vázané atomy vibrují. Energie vibrací závisí na hmotnosti vázaných atomů a na pevnosti vazby.

[33]



**Obrázek 26:** Rotace dvouatomové molekuly [33]

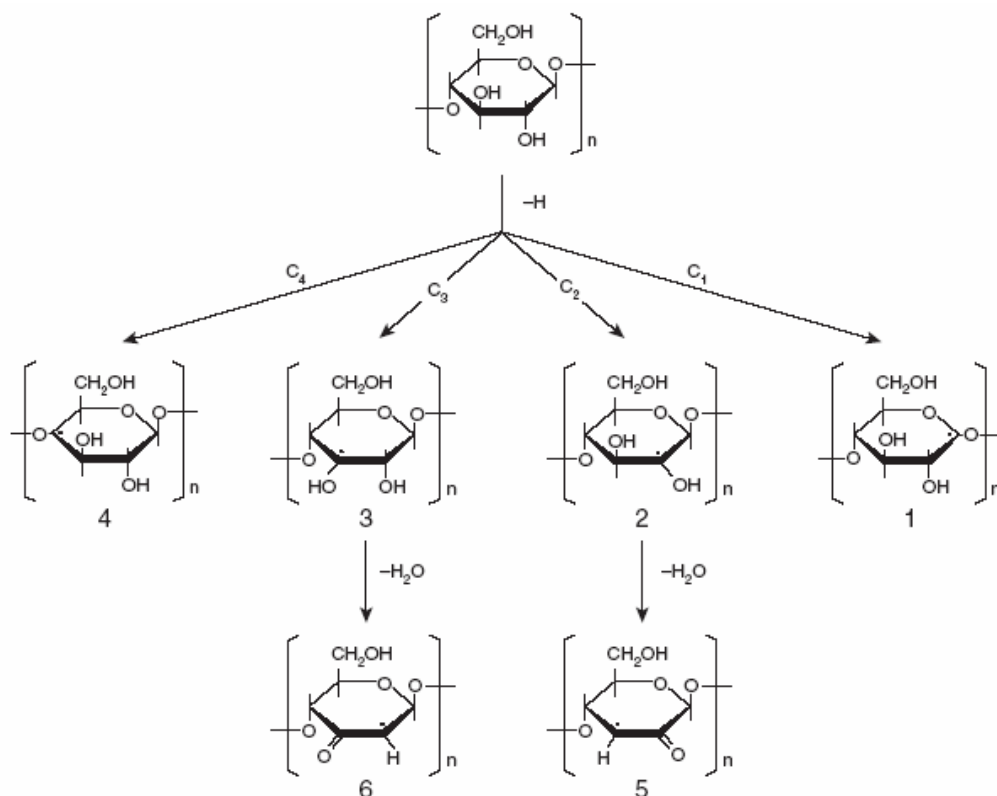


**Obrázek 27:** Vztah mezi vlnočtem valenčních vibrací, povahou vazby a druhem vázaných atom [33]

Tato metoda byla použita pro ověření druhu materiálů a k porovnání případných změn na naplazmovaných materiálech. Jejich proměřením na přístroji Spectrum-One FT-IR (spektrometer firmy PERKIN ELMER instruments) se takto získaná spektra porovnávala s dostupnými spektry v programu.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 POŠKOZENÍ BAVLNY VLIVEM PLAZMATU

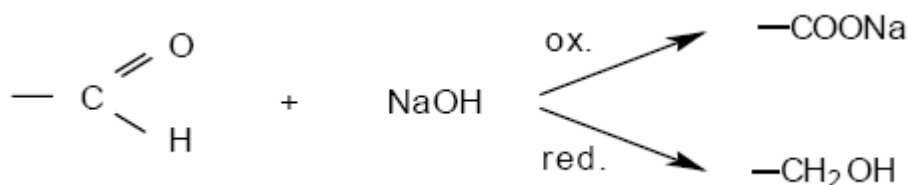


Rovnice 26: Možnosti vzniku radikálů z celulózy při plazmatické expozici [22]

#### 4.1.1 Identifikace aldehydických skupin na bavlně (Cu- číslo)

Měďné číslo je ukazatelem redukční schopnosti vlákna a tím přítomnosti aldehydických skupin. Číslo mědi (měďné číslo) udává prakticky množství mědi, které se vyredukuje 100g absolutně vysušeného vzorku.

Vyvářkou a oxidačním bělením může dojít k poškození za vzniku aldehydických skupin, proto byly tyto operace zařazeny po plazmatické úpravě, aby se účinek ještě zvýšil a došlo by tedy k nárůstu Cu-čísla. Ale již pouhým zpracováním v alkalických roztocích za přístupu vzdušného kyslíku dochází k oxidaci aldehydické skupiny na karboxylovou a zčásti probíhá disproportionace, kdy dojde navíc ještě k redukci na skupinu alkoholickou viz. Cannizarova reakce (rovnice 27).



**Rovnice 27:** Cannizarova reakce = náznak disproportionace[26]

Hodnoty měďného čísla, vypočítaného dle rovnice 28, jsou nejvyšší tedy u plazmaticky modifikované bavlny, na které po naplazmování nebyly provedeny žádné další chemické operace. Ty vzorky na nichž byla po plazmatické expozici provedena úprava vyvářkou a oxidační bělení, měly hodnoty podstatně nižší a to právě díky oxidaci aldehydické skupiny, u oxidačního bělení podpořené ještě přítomností peroxidu vodíku jako oxidačního činidla. Výsledky byly zpracovány do níže uvedeného grafu a tabulky.

$$\check{C}_{Cu} = \frac{0,636 \cdot V_{KMnO_4}}{m_s - \frac{m_s \cdot v}{100}}$$

$V_{KMnO_4}$  = spotřeba 0,02M roztoku  $KMnO_4$  [ml]

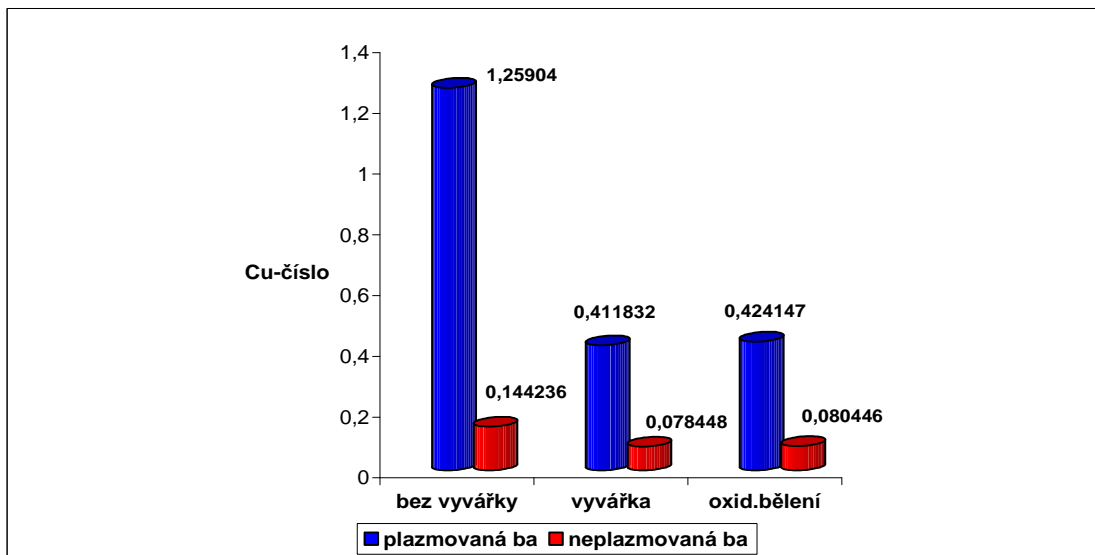
$m_s$  = hmotnost navážky „vzduchosuché“ [g]

**Rovnice 28:** Vzorec pro výpočet Cu čísla

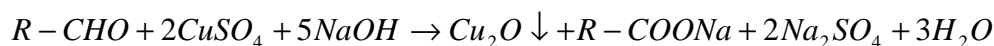
$v$  = při běžné vlhkosti vzduchu v laboratoři obsahuje bavlna 5 % vlhkosti [%]

**Tabulka 3:** Hodnoty měďného čísla

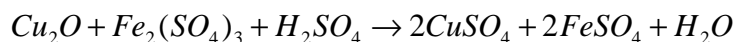
	plazmovaná ba	neplazmovaná ba
bez vyvářky	1,25904	0,144236
vyvářka	0,411832	0,78448
oxid.bělení	0,424147	0,080446



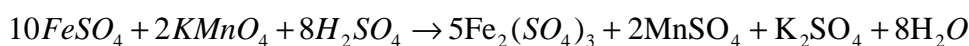
**Graf 1:** Porovnání hodnot Cu-číslo na plazmaticky modifikovaných a vyvářkou (oxidačním bělením) upravených vzorcích po plazmatické expozici a bez ní



**Rovnice 29:** Důkaz aldehydických skupin díky vyredukování hnědého oxidu měďného



**Rovnice 30:** Oxid měďný redukuje síran železitý na síran železnatý, který odpovídá stechiometrickému množství  $Cu_2O$



**Rovnice 31:** Oxidační reakce síranu železnatého s  $KMnO_4$  ( $2\text{mol.l}^{-1}$ ) za vzniku síranu železitého. První naružovělé zbarvení určí konec titrace.

Uvedené rovnice 27,28,29 popisují princip stanovení měďného čísla. Platí

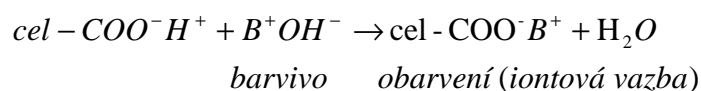
$$\text{tedy tato bilance o počtu molů: } n_{CuSO_4} = n_{Cu_2O} = \frac{1}{2}n_{FeSO_4} = 5n_{KMnO_4} \Rightarrow n_{Cu^{2+}} = 5n_{KMnO_4}$$

Reakcí aldehydické skupiny se síranem měďnatým (rovnice 29) v alkalickém prostředí, dojde k vyredukování oxidu měďného (hnědá sraženina). Ten podle rovnice 30 reaguje v kyselém prostředí se síranem železitým, který je redukován na síran železnatý. V rovnici 31 se pak množství síranu železnatého (stechiometricky odpovídá množství oxidu měďného) stanoví manganometrickou titrací, kdy dosažení bodu ekvivalence určí jemné růžové zbarvení – všechen síran byl zreagován.

#### 4.1.2 Identifikace karboxylových skupin na bavlně methylenovou modří

Pro identifikaci karboxylových skupin bylo využito kationtového barviva (methylenová modř). Barvonosnou částí je vždy kation barviva, který se v případě karboxylových skupin naváže mechanismem vzniku iontové vazby mezi barvivem a substrátem viz. rovnice 32.

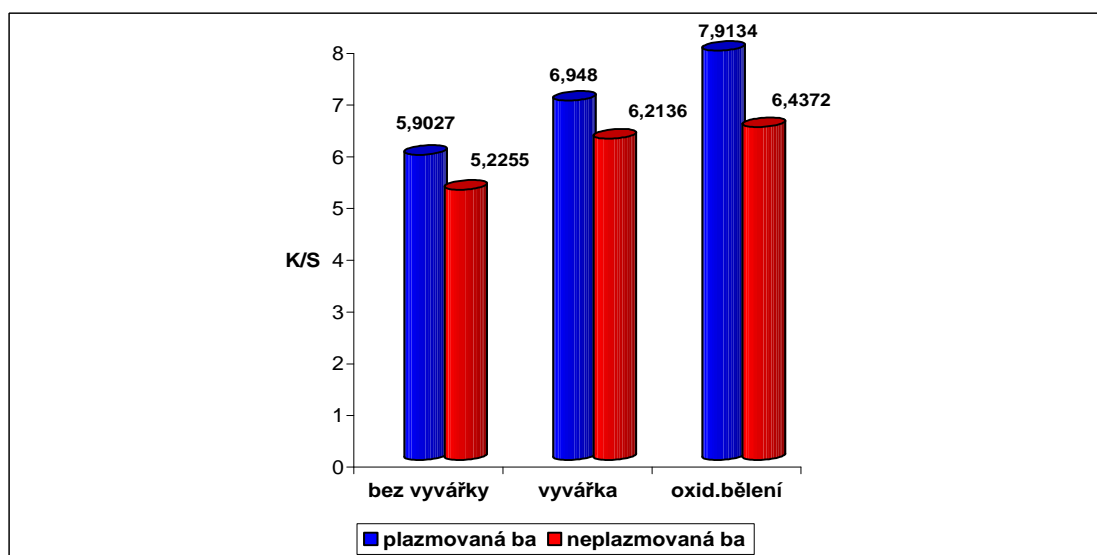




**Rovnice 32:** Vznik kationtové vazby mezi vláknem obsahující karboxylové skupiny a kationtovým barvivem

Zvýšená afinita -COOH skupin ke kationtovým barvivům způsobí různou sytost vybarvení a to podle množství těchto funkčních skupin na substrátu.

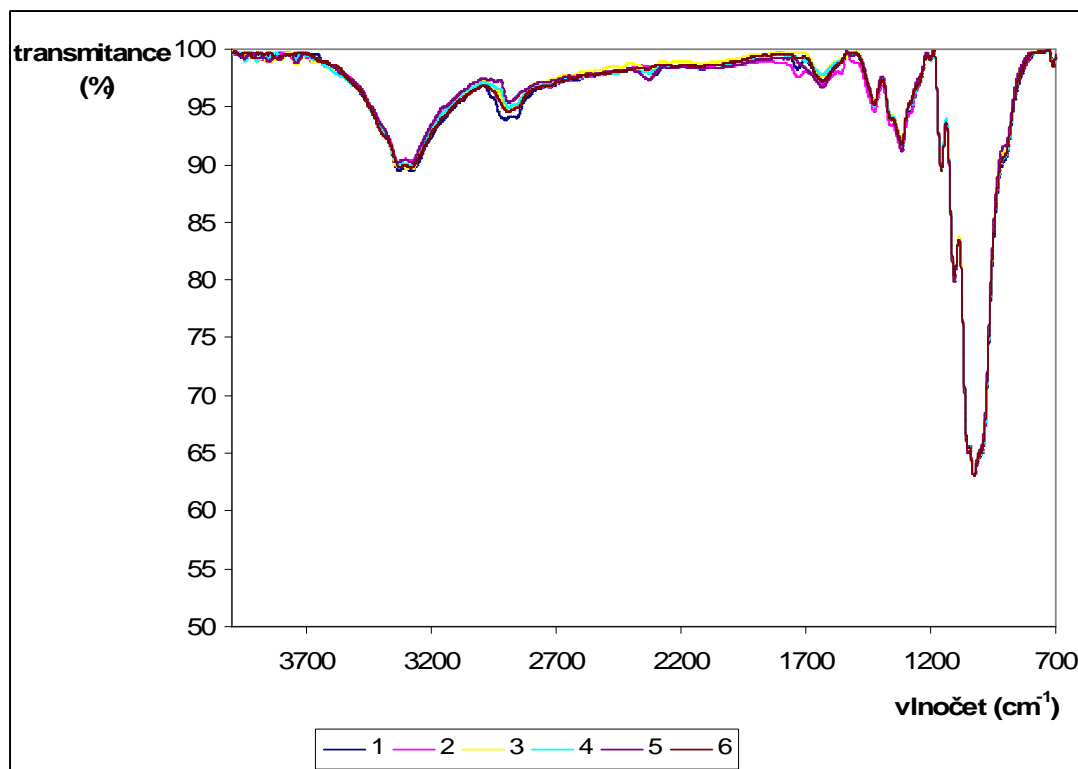
Vizuálně bylo patrné, že ty vzorky, na kterých byla provedena vyvážka a oxidační bělení po plazmatické expozici i na těch na nichž k plazmatické úpravě nedošlo, se jeví sytější než ty na nichž úprava vyvážkou a oxidačním bělením nebyla použita. Zde pravděpodobně dochází právě ke zmiňované disproportionaci viz kapitola 4.1.1 rovnice 27, kdy vlivem vyvážky a oxidačního bělení dochází ke zvýšení počtu karboxylových skupin. Což bylo potvrzeno i naměřením K/S hodnot uvedených v grafu 2.



**Graf 2:** Porovnání K/S hodnot methylenové modře na plazmaticky modifikovaných a vyvážkou (oxidačním bělením) upravených vzorcích po plazmatické expozici a bez ní.

### 4.1.3 IČ spektroskopie

Tato metoda je méně citlivou metodou. Paprsek proniká hlouběji do materiálu a tak nezachytí změny povrchové vrstvy. Proto se také po vyhodnocení IČ spekter, spektra (graf 3) jeví tak jako by k žádným změnám téměř nedošlo.



**Graf 3:** Závislost transmutace na vlnočtu - spektra plazmovaných a neplazmovaných bavlněných vzorků ;1- plazmovaná ba (vyvářka  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 2- neplazmovaná ba (vyvářka  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 3- plazmovaná ba (vyvářka  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ), 4- neplazmovaná ba (vyvářka  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ), 5- plazmovaná ba, 6- neplazmovaná ba

## 4.2 PLAZMATICKÁ PŘEDÚPRAVA BAVLNY

Před vlastním zušlechťovacím procesem je vždy nutné odstranit šlichtu nanesenou na osnovních nití. Šlichta chrání osnovní nitě před mechanickým poškozením zvyšuje jejich hladkost při tkaní na stavech. Nanesená šlichta způsobuje hydrofobitu materiálu. Proto je nutné tuto šlichtu odstranit a zvýšit tak sorpci materiálu. [24]

Za odšlichtování se dále zařazuje alkalická vyvářka, která je velmi důležitá a nutná při předúpravě bavlny pro získání dobré a stejnoměrné savosti, která má rozhodující význam pro kvalitní provedení dalších zušlechťovacích operací jako je bělení, barvení, tisk i finální úpravy.

### 4.2.1 Smáčecí test

Na materiál, který byl upraven jak plazmovou modifikací tak klasickou cestou jakou je odšlichtování a alkalická vyvářka, byla nanášena kapka vody mikropipetou o definovaném objemu 5 $\mu\text{l}$  a byl sledován čas, za který se kapka plně vsákne do

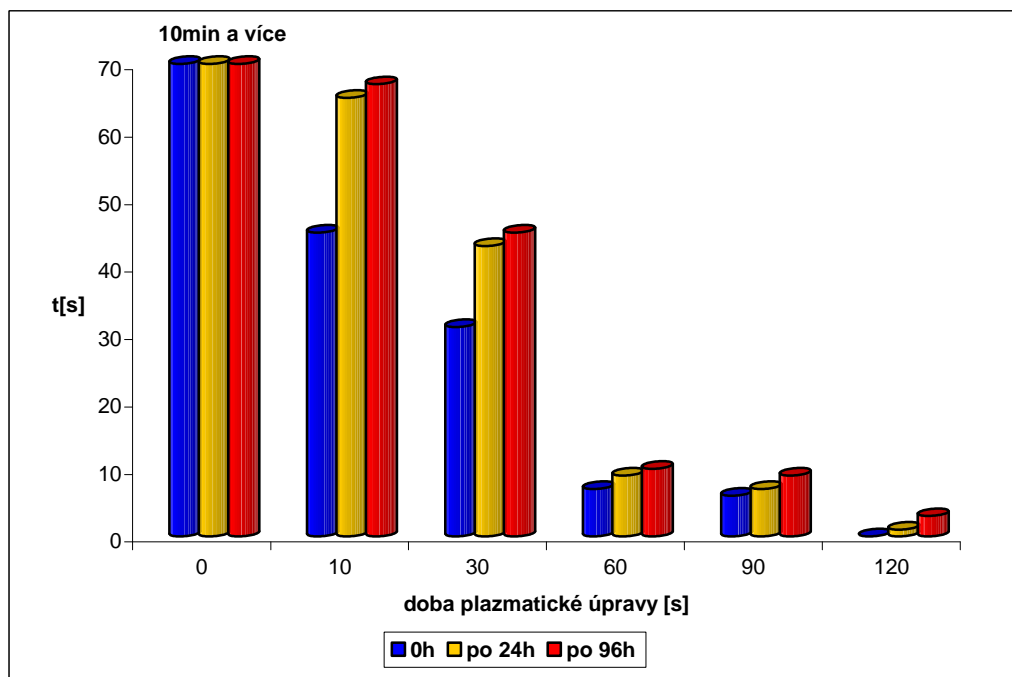
materiálu. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách a grafech. Dále je sledován i vliv stárnutí plazmy na změnu hydrofility materiálu.

**Tabulka 4:** Kapkový test na plazmaticky neupravených materiálech ba

	doba vsáknutí kapky	
	ba ( $\rho = 218 \text{ g.m}^{-2}$ )	ba ( $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$ )
původní ba	10min a více	10min a více
odšlichtovaná ba	8s	4s
vyvařená + odšlichtovaná ba	0s	0s

**Tabulka 5:** Kapkový test na plazmaticky modifikovaném povrchu bavlny s  $\rho = 218 \text{ g.m}^{-2}$  a sledování vlivu stárnutí povrchu na hydrofilitu během 96h

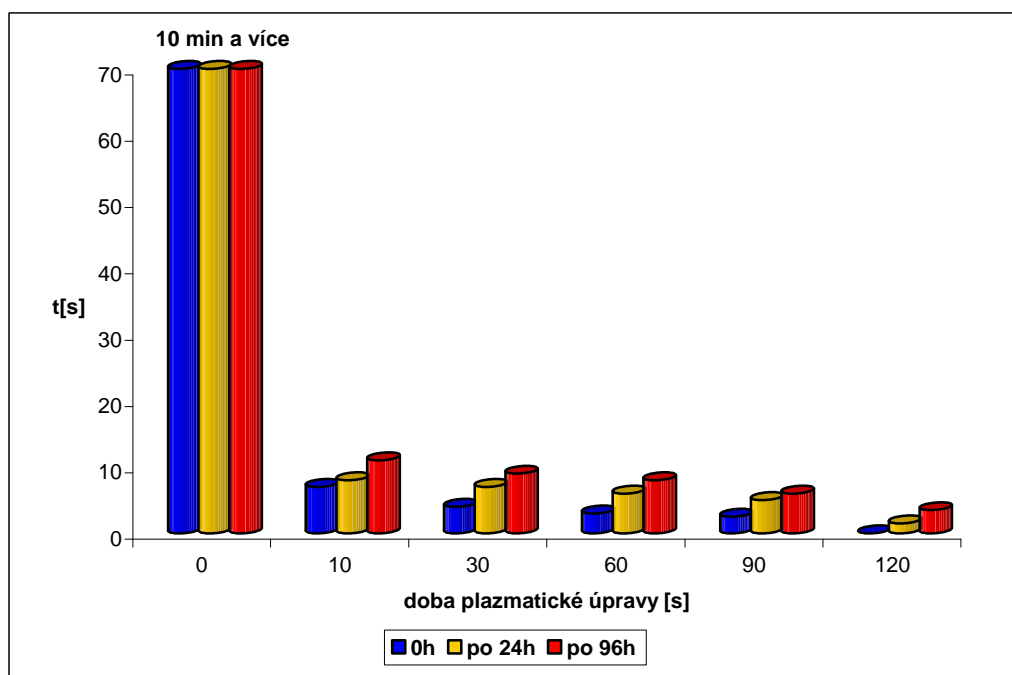
doba plazmové expozice[s]	doba vsáknutí kapky - ba ( $\rho = 218 \text{ g.m}^{-2}$ )		
	0h	po 24h	po 96h
0	10 min a více	10 min a více	10 min a více
10	45s	65s	67s
30	31s	43s	45s
60	7s	9s	10s
90	6s	7s	9s
120	0s	1s	3s



**Graf 4:** Závislost času vsáknutí kapky na době plazmatické úpravy a sledování vlivu stárnutí plazmaticky modifikované bavlny ( $\rho = 218 \text{ g.m}^{-2}$ ) na hydrofilitu

**Tabulka 6:** Kapkový test na plazmaticky modifikovaném povrchu bavlny s  $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$  a sledování vlivu stárnutí povrchu na hydrofilitu během 96h

doba plazmové expozice[s]	doba vsáknutí kapky - ba ( $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$ )		
	0h	po 24h	po 96h
0	10 min a více	10 min a více	10 min a více
10	7s	8s	11s
30	4s	7s	9s
60	3s	6s	8s
90	2,5s	5s	6s
120	0s	1,5s	3,5s



**Graf 5:** Závislost času vsáknutí kapky na době plazmatické úpravy a sledování vlivu stárnutí plazmaticky modifikované bavlny ( $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$ ) na hydrofilitu

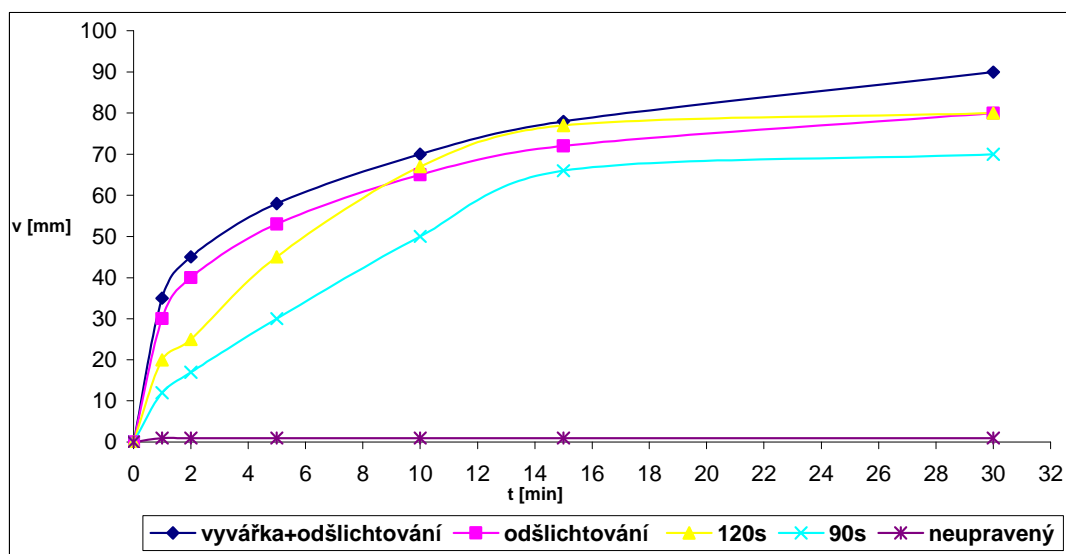
Z tabulek je patrné, že alkalická vyvářka po odšlichtování (vyvářka+ odšlichtování) dosahuje nejlepší účinnosti, neboť kapka se vsákne okamžitě. Tomu se dá vyrovnat pouze materiálem plazmaticky modifikovaným 120s u obou plošných hmotností bavlny, kdy kapkový test byl okamžitě aplikován po plazmatické expozici.

Se zvyšující se dobou plazmatického působení roste smáčivost textilie. U jemnější tkaniny ( $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$ ) jsou pak časy vsáknutí kapky nižší díky řídké struktuře tkaniny.

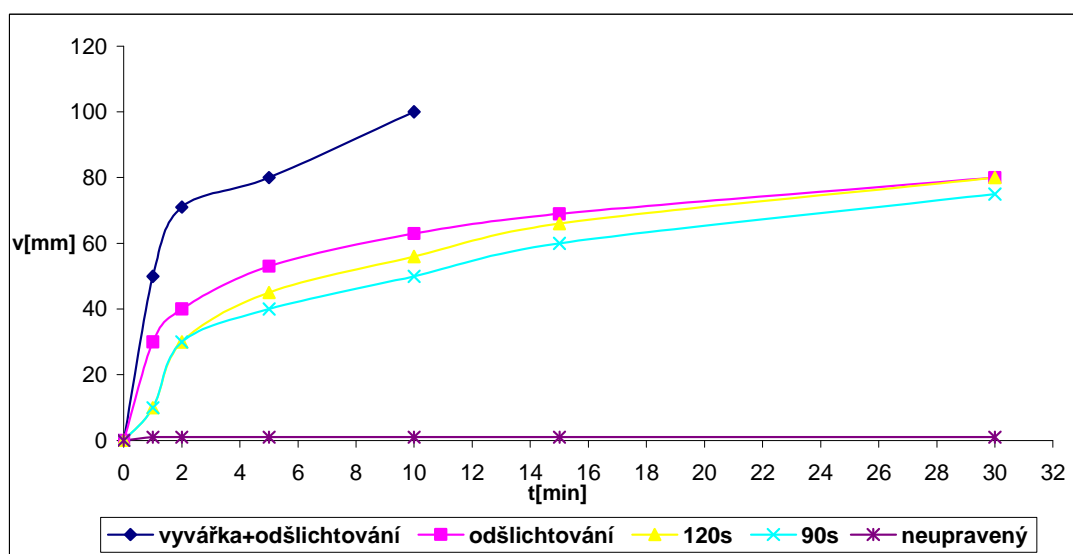
Stárnutím naplazmovaného materiálu mírně klesá hydrofilita a doba vsáknutí kapky roste (graf 5). Z tohoto důvodu by bylo lepší zpracovávat materiál k dalším technologickým operacím ihned po naplazmování.

### 4.2.2 Stanovení sací výšky

Další vyhodnocovací metodou byl klasický test pro stanovení sací výšky. Jako zásobní roztok byla použita pro aplikovatelnost destilovaná voda.



**Graf 6:** Závislost sací výšky na době vztlínání do bavlněné tkaniny ( $\rho = 218 \text{ g.m}^{-2}$ ). Jednotlivé datové řady odpovídají různým úpravám materiálu, řada označená „90s“ (resp. „120s“) se týká vzorku plazmaticky upraveného po dobu 90s (resp. 120s)



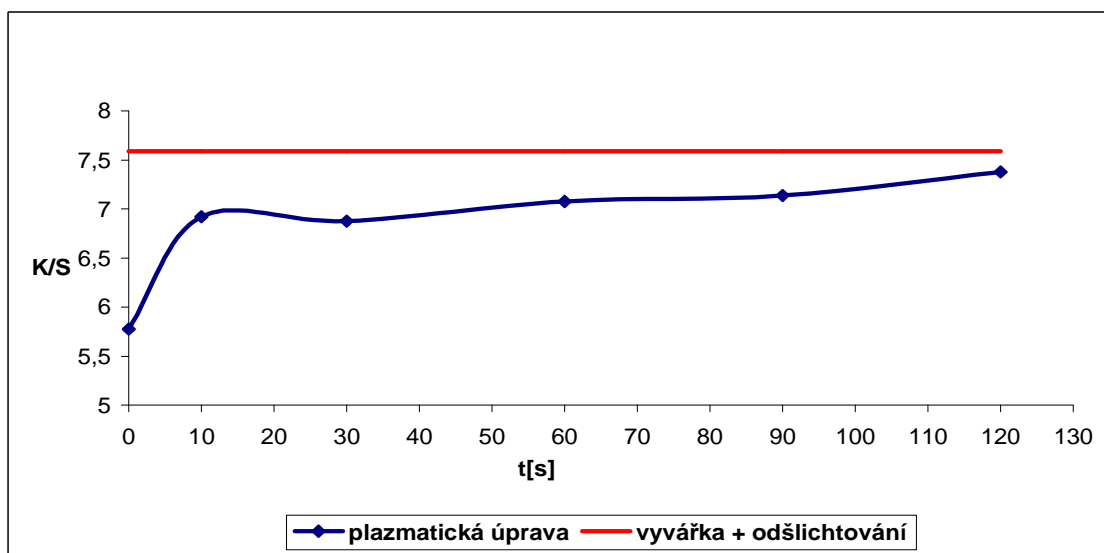
**Graf 7:** Závislost sací výšky na době vztlínání do bavlněné tkaniny ( $\rho = 115 \text{ g.m}^{-2}$ ). Jednotlivé datové řady odpovídají různým úpravám materiálu, řada označená „90s“ (resp. „120s“) se týká vzorku plazmaticky upraveného po dobu 90s (resp. 120s)

Z grafů je zřejmé, že alkalické vyvářka po odšlichtování (vyvářka+odšlichtování) dosáhla lepších výsledků tak jako u kapkového testu. Modifikované vzorky plazmou při 120s mohou nahradit pouze do jisté míry odšlichtování. Křivky se k sobě přibližují. Rychlost nasáknutí je téměř totožná. Při 30 minutě dosáhnou stejné sací výšky. Tkanina o nižší plošné hmotnosti saje mnohem rychleji a to jak

v případě naplazmovaných vzorků tak i u vzorků upravených klasickou předúpravou (odšlichtování a následná vyvážka). Tabulky naměřených hodnot jsou uvedeny v přílohové části B.\*

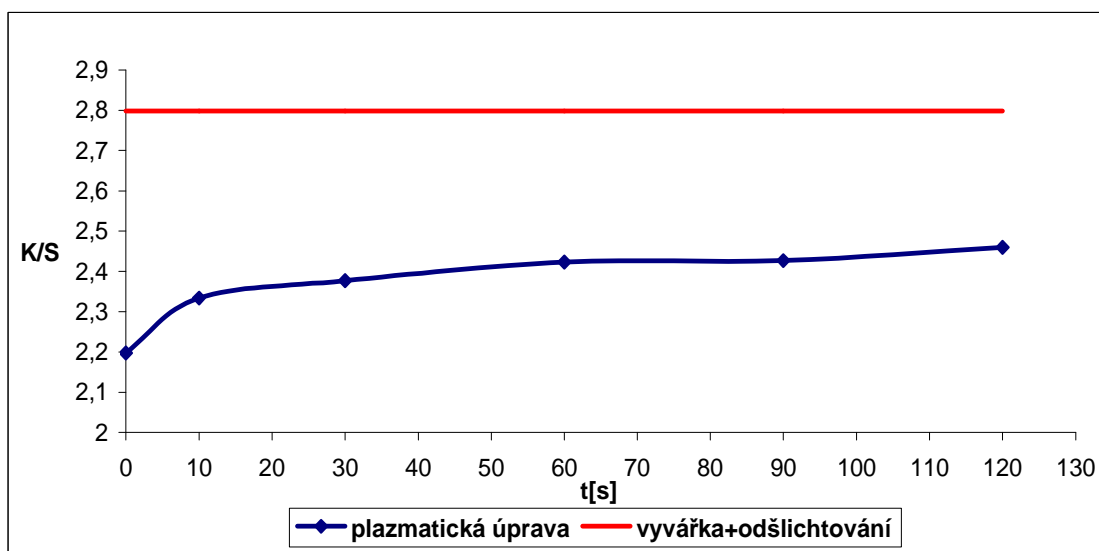
### 4.2.3 Vybarvení přímými barvivy

Jako další metoda, která byla použita k porovnání klasické předúpravy a plazmatické, posloužilo láznové vybarvení přímým barvivem (Saturnová červeň F3B), při kterém nebyl použit žádný smačecí přípravek, čímž jsme se přesvědčili o sorpci barviva na bavlnu a egálnosti vybarvení. Vyhodnocením bylo naměření remisních hodnot a spočítání Kubelka Munkovy funkce  $K/S$ . Dále tyto obarvené vzorky byly opět podrobeny smáčecímu testu a sací výšce a to z důvodu, jestli barvivo nenarušilo strukturu povrchu materiálu a nedošlo k ovlivnění hydrofilicity.



**Graf 8:** Závislost  $K/S$  hodnot na čase plazmatické úpravy bavlny ( $\rho=218\text{g.m}^{-2}$ ). V grafu je také znázorněna řada, která představuje  $K/S$  hodnotu bavlny ( $\rho=218\text{g.m}^{-2}$ ) odšlichtované a následně vyvážené.

\* vzlínací testy nebyly provedeny ihned po naplazmování, ale s určitou časovou prodlevou cca 7dní

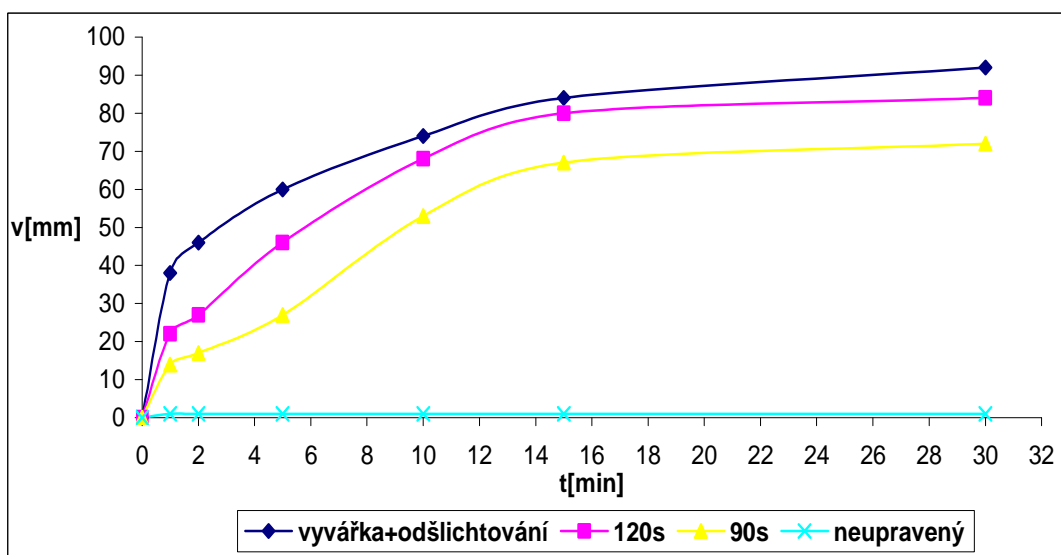


**Graf 9:** Závislost K/S hodnot na čase plazmatické úpravy bavlny ( $\rho=115 \text{ g.m}^{-2}$ ). V grafu je také znázorněna řada, která představuje K/S hodnotu bavlny ( $\rho=115 \text{ g.m}^{-2}$ ) odšlichtované a následně vyvážené.

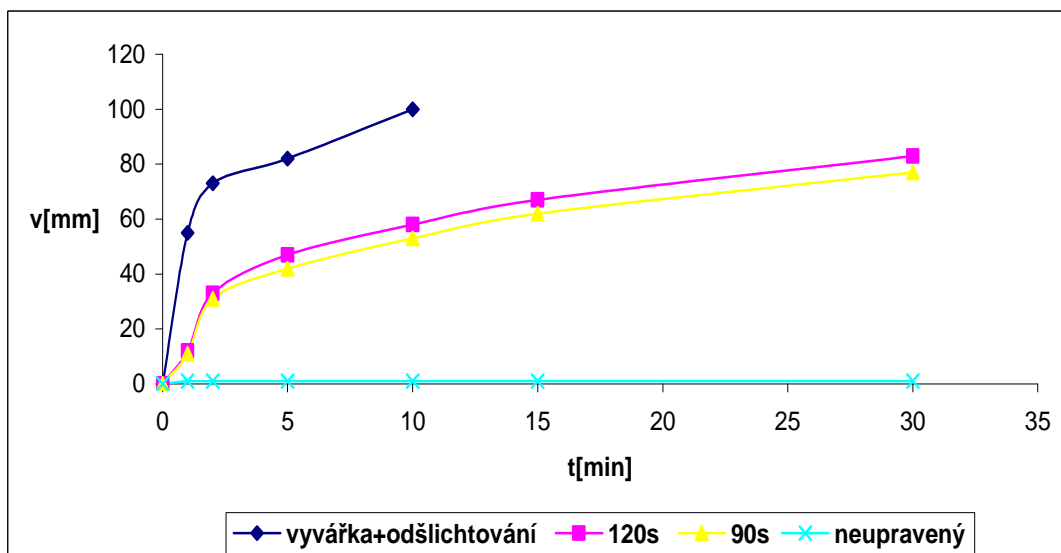
Z naměřených K/S hodnot u obou typů plošné hmotnosti, je zřetelné, že vzorky upravené vyvážkou+odšlichtováním dosáhly vyšších hodnot. Zrovna tak je evidentní růst K/S hodnoty u plazmaticky modifikované bavlny, kdy se stoupajícím časem expozice vzrostla nepatrně i K/S hodnota, čímž se potvrdilo, že sorpce je vyšší. Na všech vzorcích bylo zřetelné egální vybarvení. .

Bavlna s vyšší plošnou hmotností byla obarvena na sytější odstín než ta s nižší plošnou hmotností.

Tabulky s K/S hodnotami jsou uvedeny v přílohové části.



**Graf 10:** Závislost sací výšky na době vztlínání do bavlněné tkaniny ( $\rho=218 \text{ g.m}^{-2}$ ) obarvené saturnovou červení F3B. Jednotlivé datové řady odpovídají různé úpravě materiálu, řada označená „90s“ (resp. „120s“) se týká vzorku plazmaticky upraveného po dobu 90s (resp. 120s)

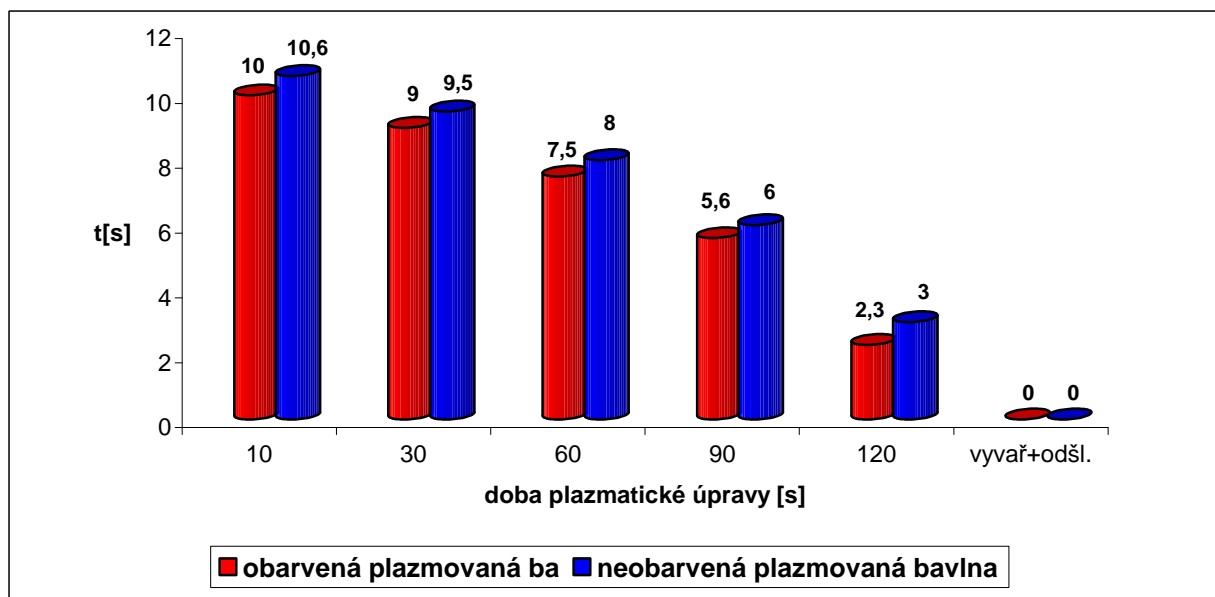


**Graf 11:** Závislost sací výšky na době vztlínání do bavlněné tkaniny ( $\rho=115\text{g.m}^{-2}$ ) obarvené saturnovou červení F3B. Jednotlivé datové řady odpovídají různé úpravě materiálu, řada označená „90s“ (resp. „120s“) se týká vzorku plazmaticky upraveného po dobu 90s (resp. 120s)

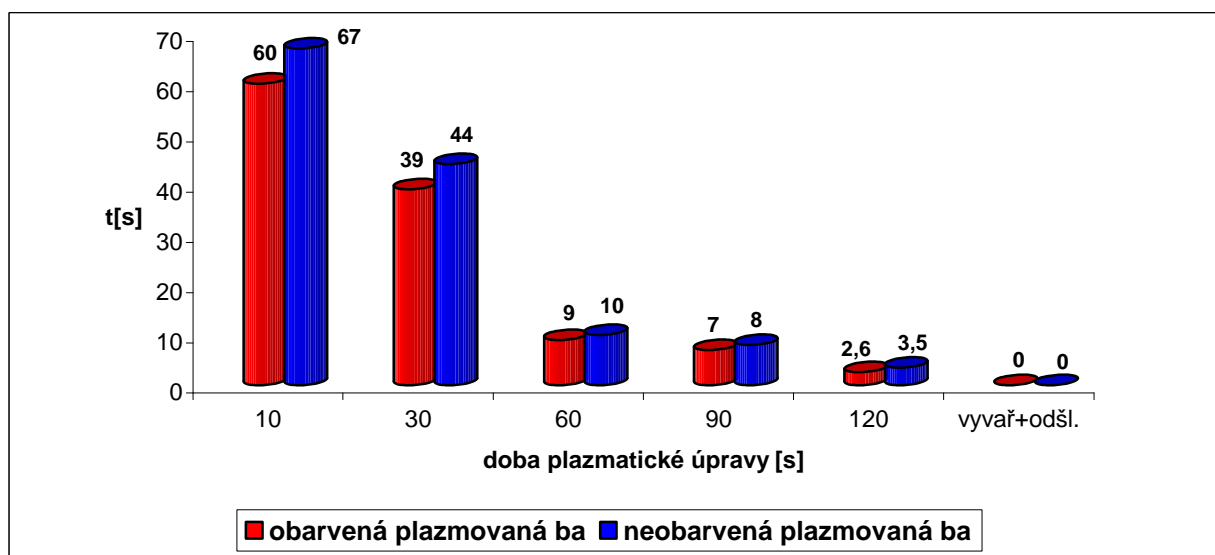
**Tabulka 7:** Porovnání doby vsáknutí kapky u obarvených vzorků Saturnovou červení F3B s neobarvenými vzorky bavlny

doba plazmové expozice[s]	doba vsáknutí kapky			
	ba ( $\rho= 218 \text{ g.m}^{-2}$ )		ba ( $\rho= 115 \text{ g.m}^{-2}$ )	
	obarvená ba	neobarvená ba	obarvená ba	neobarvená ba
0	10 min a více	10 min a více	10 min a více	10 min a více
10	60s	67s	10s	10,6s
30	39s	44s	9s	9,5s
60	9s	10s	7,5s	8s
90	7s	8s	5,6s	6s
120	2,6s	3,5s	2,3s	3s
vyvařená+odšlichtovaná	0s	0s	0s	0s





**Graf 12:** Závislost doby vsáknutí kapky na době plazmatické úpravy u ba ( $\rho=115\text{g.m}^{-2}$ )



**Graf 13:** Závislost doby vsáknutí kapky na době plazmatické úpravy u ba ( $\rho=218\text{ g.m}^{-2}$ )

Obarvením vzorků došlo pouze k nepatrným odchylkám v hodnotách sacích výšek od vzorků neobarvených. Výsledky smáčecího testu jsou nepatrně lepší u obarveného materiálu. Doba vsáknutí kapky je nižší než u neobarvené bavlny. Však tyto časové difference jsou zanedbatelné a může být konstatováno, že barvivo výrazně hydrofilitu povrchu nemění.

Doby vsáknutí kapky obarvených vzorků byly porovnávány s dobou vsáknutí kapky plazmaticky modifikované bavlny, u které byly časy naměřeny ihned po naplazmování.

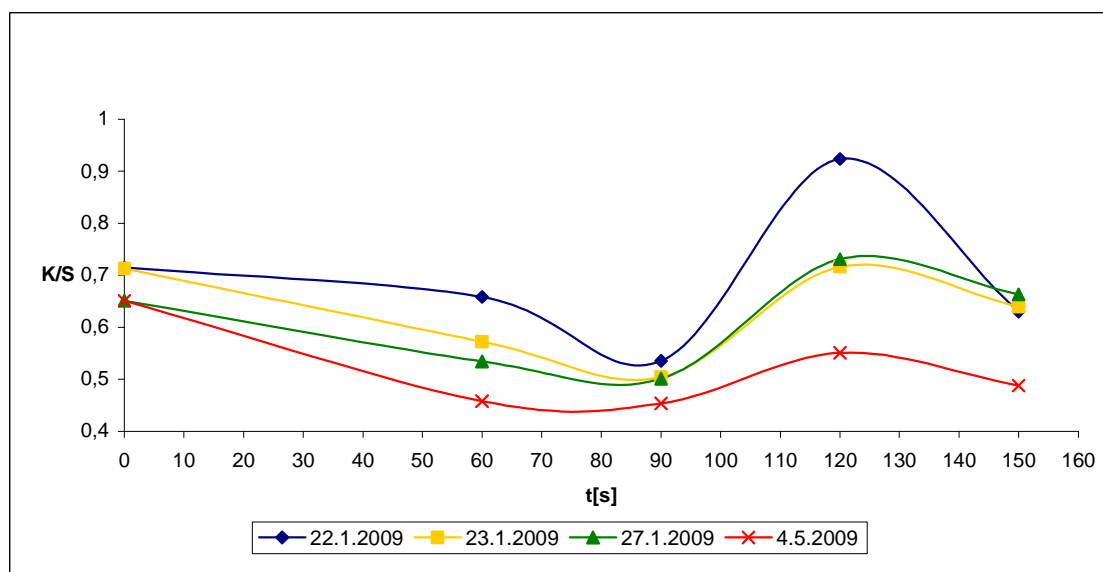
## 4.3 VLIV PLAZMATU NA PES

### 4.3.1 Barvicí test

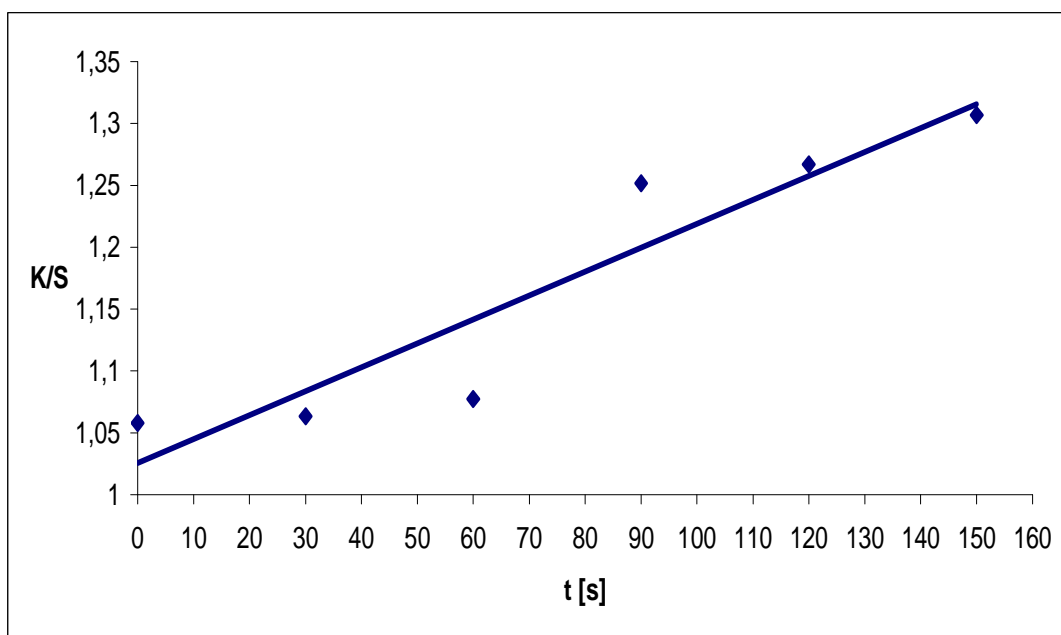
Vzorky polyesteru byly modifikovány plazmou v atmosféře vzduchu a za atmosférického tlaku podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.1.4.

Po naplazmování byly vzorky obarveny kationtovým barvivem Astrazonrot GTL. Kationtové barvivo bylo vybráno na základě možnosti identifikace karboxylových skupin vzniklých v povrchu substrátu plazmatickou expozicí. Chemismus je totožný jako u methylenové modři (kationtové barvivo) viz. rovnice 15. Nutné je podotknout, že polyester není za běžných podmínek barvitelný kationtovými barvivy. Barvitelný je pouze v případě, je-li modifikován.

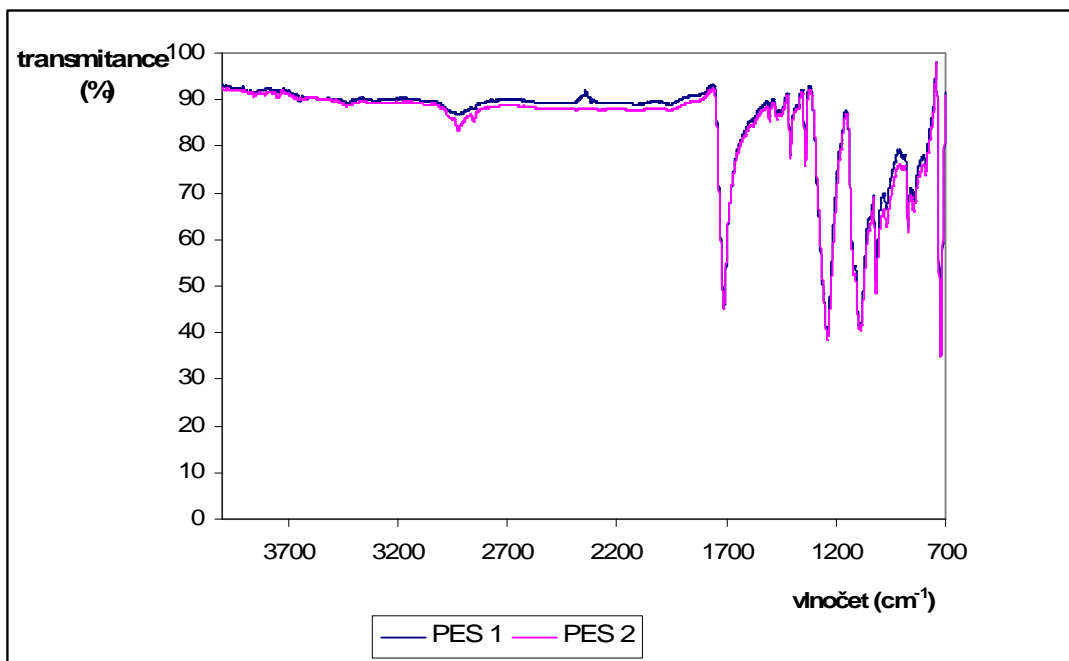
Paralelně probíhaly dva totožné pokusy. Pouze s tím rozdílem, že materiály se lišily v dostavě útku ( $D_0=17\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0=23\text{cm}^{-1}$ ). Na PES s  $D_0=17\text{cm}^{-1}$  došlo k výraznému poklesu K/S hodnot, což bylo zpozorováno vyblednutím vzorků. Proto byly sledovány změny barevné difference. Pokles K/S hodnot je zřetelný hned následující den po obarvení naplazmovaného materiálu (graf 14) tak i po třech měsících, kdy zároveň došlo k posunu absorpčního maxima ze 470nm na 460nm (tyto grafy jsou uvedeny v přílohové části D). Na paralelně probíhajícím pokusu s  $D_0=23\text{cm}^{-1}$  nedošlo k žádnému rozkladu a vzorky byly obarveny egálně. Abychom odhalili příčinu, byly oba vyčištěné vzorky PES ( $D_0=17\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0=23\text{cm}^{-1}$ ) podrobeny IČ spektroskopii pro porovnání. Zde žádné znatelné rozdíly nebyly zaznamenány viz. graf 16.



**Graf 14:** Závislost K/S hodnoty na čase plazmatické úpravy PES s nižší dostavou. Pokles K/S hodnot po 24h a po více než třech měsících.



**Graf 15:** Závislost K/S hodnoty na čase plazmatické úpravy u PES s větší dostavou



**Graf 16:** Porovnání PES materiálů 1-PES s dostavou  $D_u=17\text{cm}^{-1}$ , 2-PES s dostavou  $D_u=23\text{cm}^{-1}$

Z výsledků a grafů uvedených výše, je možné, že v případě barevných odchylek s narůstající dobou od obarvení naplazmovaných vzorků mohly být v postupu zpracování zaneseny na materiál nečistoty, které vlivem plazmování byly zaktivovány a způsobily tak rozklad barviva. Naopak mírný nárůst u druhého polyesteru ( $D_u=23\text{cm}^{-1}$ ) ukazuje, že se na povrchu uvolnily  $-\text{COOH}$  skupiny. Ovšem rozdíly v K/S hodnotách jsou téměř zanedbatelné. Tento fakt ukazuje na to, že plazmatická úprava probíhá pouze do hloubky maximálně  $10\mu\text{m}$  a nedochází tak k markantnímu zvýšení K/S hodnot.

Hodnoty K/S u všech měření jsou uvedeny v tabulkách v přílohové části C

#### **4.3.2 Identifikace aldehydických skupin na PES (Cu- číslo)**

Vlivem působení plazmatu na PES může dojít, též k nárůstu aldehydických skupin, proto se zde nabízela možnost testovat množství aldehydických skupin pomocí klasické metody pro stanovení Cu-čísla na bavlně.

Postup při zpracování PES byl autentický s postupem uvedeným v kapitole 3.3.2.1 pro bavlnu.

Výsledek tohoto pokusu byl ovšem neúspěšný. Již v první fázi, kdy byly vzorky zpracovány ve Fehlingově roztoku nedošlo prakticky k žádným vizuálním změnám tak jako např. u bavlny viz kapitola 4.1.1. Spotřeba manganistanu činila cca 1ml u všech 6-ti vzorků.

Problém zřejmě nastává ve zpracování polyesteru ve Fehlingově roztoku, který je alkalický, přičemž polyester je k alkalickému prostředí náchylný. Dochází ke ztrátě hmotnosti a rozvrásnění povrchu.

## 5 Závěr

Plazmatické úpravy představují v dnešní době jednu z nejpobulárnějších moderních metod úpravy textilního materiálu. Tato práce byla založena na klasických laboratorních metodách, využívajících se při chemicko-textilních rozbozech. Jelikož působení plazmy je pouze povrchovou záležitostí, jsou výsledky velice málo zřetelné a citlivé pro interpretaci. Metody použité v této práci dokázaly to, že plazmatickou expozicí dochází ke vzniku nových funkčních skupin v povrchu materiálu.

### ***Poškození bavlny vlivem plazmatu***

Použitím klasických metod využívajících se při chemicko-textilní analýze pro odhalení nových funkčních skupin v povrchu plazmou modifikovaného substrátu se jevily jako úspěšné. Je možné pomocí Cu-čísla, které se v praxi používá pro stanovení hydrocelulózy a je ukazatelem redukční schopnosti vlákna (přítomnost aldehydických skupin), určit míru vzniku aldehydických skupin na naplazmovaném vzorku. Nárůst redukčního účinku byl zřetelný u naplazmovaného materiálu bez dalších chemických zásahů. Oxidační bělení a vyvářka prováděné ihned po expozici plazmou místo očekávaného zvýšení měďného čísla způsobily pravý opak, kdy pravděpodobně došlo k oxidaci a převedení aldehydické skupiny na alkoholovou nebo karboxylovou skupinu. Což bylo i následně podpořeno druhou analytickou metodou využívající reakce kationtového barviva s karboxylovou skupinou, kterou byla dokázána přítomnost právě karboxylových skupin na naplazmovaném povrchu. Zde je naopak větší nárůst K/S hodnoty u vzorků u nichž po expozici ještě došlo k chemickým operacím a to vyvářce a oxidačnímu bělení.

Všechny tyto metody jsou velmi citlivé jak na případné nečistoty, které by narušovaly stanovení zejména u měďného čísla, tak i na fakt, že ke změnám plazmatickou úpravou dochází pouze do hloubky 10µm.

### ***Plazmatická předúprava bavlny***

V této části byla nastíněna možnost nahradit klasickou vyvářku a odšlichtování novým nekonvečním způsobem a to plazmatickou předúpravou. Jelikož plazma působí na povrch tak, že ho čistí a rozrušuje případné nečistoty (šlichta, tuky...) a vznikají nové funkční skupiny polárního charakteru způsobující zvýšení hydrofility, je možné uvažovat o nahrazení klasických metod, kde je využito „tvrdé chemie“ touto „suchou cestou“ cestou bez chemikálií. Z testů je však patrné,

že použitím alkalické vyvářky po odšlichtování se vždy dosáhne lepší sorpce než plazmatickou cestou při nejvyšším možném testovaném čase plazmatické expozice a to 120s. Jednou z nevýhod je, že účinek plazmatu stárne a je nutné zařadit další technologické operace např. barvení ihned po naplazmování a v neposlední řadě opět jak již bylo několikrát zmiňováno jedná se pouze úpravu do hloubky maximálně 10  $\mu\text{m}$ , tudíž omak a splývavost jsou znatelně horší než po klasickém postupu odšlichtování a následné alkalické vyvářky. Další otázkou zůstává i energetická spotřeba, kdy sice chemikálie nahradíme, ale spotřeba elektrická energie vzroste.

### ***Vliv plazmatu na PES***

Jednalo se pouze o okrajovou část této práce. Využít Cu-čísla pro stanovení aldehydických skupin se nezdařilo a to pravděpodobně díky tomu, že PES podléhá v alkalickém prostředí degradaci.

Použití kationtových barviv na odhalení vzniku přítomných karboxylových skupin prokázalo mírný nárůst K/S hodnot se zvyšující se dobou plazmatické úpravy. Ovšem i paralelně probíhající totožný pokus poukázal na fakt, jak je tato metoda citlivá, a že sebemenší narušení plazmatické modifikace vede k odlišným výsledkům. Zde zřejmě došlo k zanesení nečistot během experimentu, které byli aktivovány plazmatickou cestou a následně docházelo k postupnému rozkladu barviva.

## 6 Literatura

- [1] Seznam encyklopedie, Ionizovaný plyn, volně ke stažení z <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/16420-ionizovany-plyn> [23.3.2009]
- [2] Gonau, E. Using Plasma and Chitosan Biopolymer, Text. Res. J., č. 11, 1999, s. 811 – 815
- [3] Rakowski W., Okoniewski M., Bartos K., Zawadzki J., Plasma treatment of textiles - potential applications and future prospects, Melliand Textilber (English edition), č. 63, 1982, s. 301-30
- [4] Wikipedie, Fyzika plazmatu, volně ke stažení z [http://cs.wikipedia.org/wiki/Kategorie:Fyzika\\_plazmatu](http://cs.wikipedia.org/wiki/Kategorie:Fyzika_plazmatu) [20.3.2009]
- [5] Kulhánek P., Astropis – Mlhovinový plazmoglosář, Plazma, 2002, Speciál, s. 17 -18
- [6] Libra M., Kluiber Z., Světlo - Plazma je všude kolem nás, volně ke stažení z [www.odbornecasopisy.cz/svetlo/2001/sv010103.htm](http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/2001/sv010103.htm) [20.3.2009]
- [7] Palmers J., Surface Modification Using Low-Pressure Plasma Technology, volně ke stažení z <http://www.devicelink.com/mddi/archive/00/01/008.html> [20.3.2009]
- [8] Rabe M., Textilbrache—Vision oder Realität, Textil Veredlung, 2006, č.10, s.10-13
- [9] Militký J., Technické textilie, skriptum TUL, Liberec 2002
- [10] Zenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Varšava 2000
- [11] Francis F. Chen. Úvod do fyziky plazmatu, Academia, Praha, 1984 (z angl. originálu: Introduction to Plasma Physics, Plenum Press, 1977)
- [12] Ústav fyziky atmosféry, Plazmová frekvence, volně ke stažení z <http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/frekvence.html> [22. 02. 2009]
- [13] Svoboda E. a kol., Přehled středoškolské fyziky, Prohmetheus, Praha 1998
- [14] Schmiedt L., Aftanas M., Havlíček J., Plazma (Úvod do fyziky plazmatu, Výboje, Elementární procesy), volně ke stažení z <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/> [22. 02. 2009]
- [15] Fyzikální seminář, volně ke stažení z <http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Leto02/FSL02sb/sbornik.pdf> [22. 02. 2009].
- [16] Plasma- Behandlungsmachine zur Textilveredlung, Chemiefasern Textilind., 1992, č.1, s.63
- [17] Brian N. Chapman, Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching, Wiley and Sons, Inc., New York 1980

- [18] Diener elektronik, Plazmatechnik (Oberflächenätzung), volně ke stažení z <http://www.plasma.de/de/plazmatechnik/oberflaeचनाetzung.html> [22. 02. 2009].
- [19] Roger L. Clough and Shalaby W. Shalaby, Eds., Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications, American Chemical Society, Washington, D.C., 1996
- [20] N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania 1996
- [21] Inotex spol.s.r.o., Oborový manuál prevence minimalizace a výroba textilií, Dvůr Králové nad Labem 2006
- [22] Shishoo, R.: Plasma technologies for textiles, Woodhead Publishing in textiles, Cambridge – England, 2007
- [23] Militký J., Textilní vlákna, skriptum TUL, Liberec 2002
- [24] Machaňová D., Předúprava textilií I, skriptum TUL, Liberec 2005
- [25] Kosina L., Lacko P., Speciální chemie II, učební text pro SPŠCH Pardubice, Pardubice 2002
- [26] Wiener J., Průšová M., Kryštůfek J., Chemicko-textilní rozbor, skriptum TUL, Liberec 2008
- [27] Universität Berlin, Chemiefasern, volně ke stažení z [www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/fasern.htm](http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/fasern.htm) [25.2.2009]
- [28] Militký J. a kol., Modifikovaná polyesterová vlákna, SNTL, Praha 1984
- [29] Schejbalová H., Stibor I., Úvod do studia organické a makromolekulární chemie, skriptum TUL, Liberec 2004
- [30] Ježek J. a kol., Zpracování polyesterových vláken, SNTL, Praha 1969
- [31] Martinková L., Marek J., Zpravodaj STCHK, květen 2003, s. 33-36
- [32] Kryštůfek J., Wiener J., Barvení textilií I, skriptum TUL, Liberec 2008
- [33] Klouda P., Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003
- [34] Machaňová D., Předúprava textilií (Návody na cvičení), skriptum TUL, Liberec 2000
- [35] Otyepková E., Otyepka M., EPR spektroskopie, volně ke stažení z [http://fch.upol.cz/skripta/zfcm\\_pred/6\\_EPR.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/6_EPR.pdf) [28.3.2009]
- [36] Lišková M., Plazmochemické reakce, volně ke stažení z [http://www.is.muni.cz/th/77987/prif\\_m/plazmochemie.doc](http://www.is.muni.cz/th/77987/prif_m/plazmochemie.doc) [23.3.2009]
- [37] Horová Z., Plazma, volně ke stažení z [http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5\\_plazma.pdf](http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf) [23.3.2009]



[38] Carreher, Ch. E.: Seymour/Carraher's Polymer chemistry, CRC press, 2007

[39] Peters, R. H.: Textile chemistry, Elsevier 1975

[40] Kočí J., Soxhletův extraktor, volně ke stažení z

<http://www.pismak.cz/index.php?data=read&id=127634&pg=4> [23.5.2009]

# Seznam příloh

A	Tabulka K/S hodnot methylenové modře .....	82
B	Tabulky hodnot vzlínacích výšek.....	82
C	Tabulky K/S hodnot Astrazonrot GTL.....	83
D	Určení absorpčního maxima u Astrazonrot GTL.....	85

## A Tabulka K/S hodnot methylenové modře

**Tabulka I:** K/S hodnoty methylenové modře na plazmaticky modifikovaných a vyvářkou (oxidačním bělením) upravených vzorcích

K/S hodnoty	plazmovaná ba	neplazmovaná ba
bez vyvářky	5,9027	5,2255
vyvářka	6,948	6,2136
oxid.bělení	7,9134	6,4372

## B Tabulky hodnot vzlínacích výšek

**Tabulka II:** Bavlna s plošnou hmotností  $\rho=115 \text{ g/m}^2$

čas [min]	vyvářka+ odšlichtování [mm]	odšlichtování [mm]	120s [mm]	90s [mm]	neupravený [mm]
1	50	30	10	10	1
2	71	40	30	30	1
5	80	53	45	40	1
10	100	63	56	50	1
15	-	69	66	60	1
30	-	80	80	75	1

**Tabulka III:** Bavlna s plošnou hmotností  $\rho=218 \text{ g/m}^2$

čas [min]	vyvářka+ odšlichtování [mm]	odšlichtování [mm]	120s [mm]	90s [mm]	neupravený [mm]
1	35	30	20	12	1
2	45	40	25	17	1
5	58	53	45	30	1
10	70	65	67	50	1
15	78	72	77	66	1
30	90	80	80	70	1

**Tabulka IV.** Bavlna s plošnou hmotností  $\rho=115 \text{ g/m}^2$  obarvená Saturnovou červení F3B

čas [min]	vyvážka+ odšlichtování [mm]	120s [mm]	90s [mm]	neupravený [mm]
1	55	12	11	1
2	73	33	31	1
5	82	47	42	1
10	100	58	53	1
15	-	67	62	1
30	-	83	77	1

**Tabulka V:** Bavlna s plošnou hmotností  $\rho=218 \text{ g/m}^2$  obarvená Saturnovou červení F3B

čas [min]	vyvážka+ odšlichtování [mm]	120s [mm]	90s [mm]	neupravený [mm]
1	0	0	0	0
2	38	22	14	1
5	46	27	17	1
10	60	46	27	1
15	74	68	53	1
30	83	80	67	1

## C Tabulky K/S hodnot Astrazonrot GTL

**Tabulka VI:**

K/S hodnoty pro Astrazonrot GTL – kationtové vybarvení po plazmatické úpravě  
22.1.2009 PES s  $D_{41}=17\text{cm}^{-1}$

t[s]	K/S
0	0,715223037
60	0,658417859
90	0,535280709
120	0,923308313
150	0,629938882

**Tabulka VII:**

K/S hodnoty pro Astrazonrot GTL – kationtové vybarvení po plazmatické úpravě  
23.1.2009 PES s  $D_{41}=17\text{cm}^{-1}$

t[s]	K/S
0	0,71284484
60	0,572325255
90	0,504133269
120	0,716003328
150	0,639594527

**Tabulka VIII:**

K/S hodnoty pro Astrazonrot GTL – kationtové vybarvení po plazmatické úpravě  
27.1.2009 PES s  $D_{41}=17\text{cm}^{-1}$

t[s]	K/S
0	0,65081521
60	0,534118184
90	0,501189896
120	0,731238162
150	0,663051067

**Tabulka IX:**

*K/S hodnoty pro Astrazonrot GTL – kationtové vybarvení po plazmatické úpravě*  
 4.5.2009 PES s  $D_{\text{u}}=17\text{cm}^{-1}$

t[s]	K/S
0	0,65081521
60	0,457812243
90	0,453663897
120	0,550836349
150	0,487937147

**Tabulka X:**

*K/S hodnoty pro Astrazonrot GTL – kationtové vybarvení po plazmatické úpravě*  
 PES s  $D_{\text{u}}=23\text{cm}^{-1}$

t[s]	K/S
0	1,057988
30	1,063416
60	1,077426
90	1,251769
120	1,266963
150	1,306891

**Tabulka XI:**

*Závislost K/S hodnot ba( $\rho=218\text{ g/m}^2$ ) po plazmatické úpravě obarvené Saturnovou červení F3B*

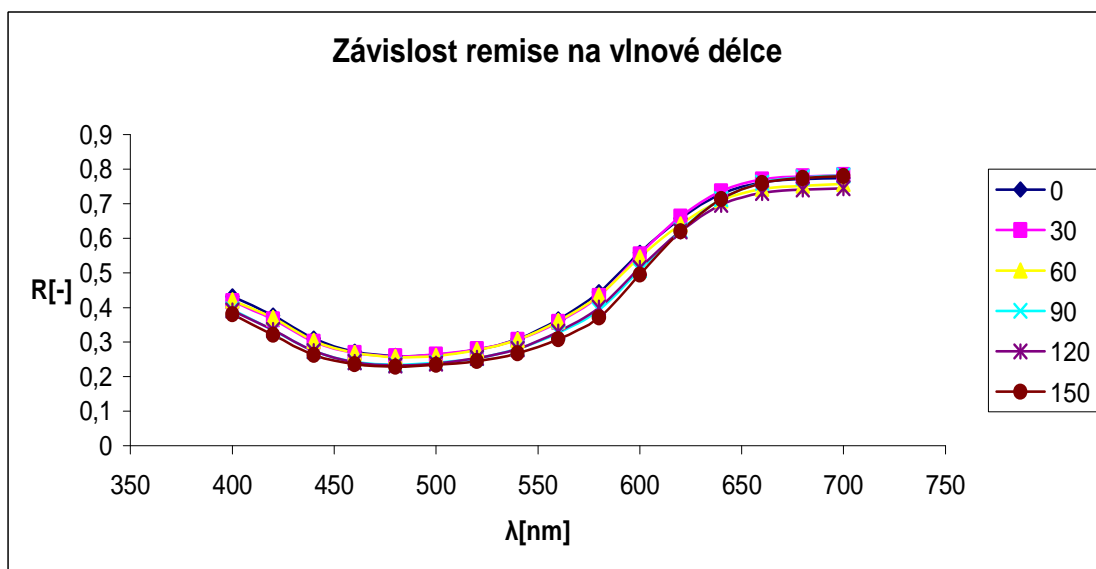
t[s]	K/S
0	5,776548
10	6,921854
30	6,877464
60	7,076127
90	7,135886
120	7,378584
vyvážka	7,589383

**Tabulka XII:**

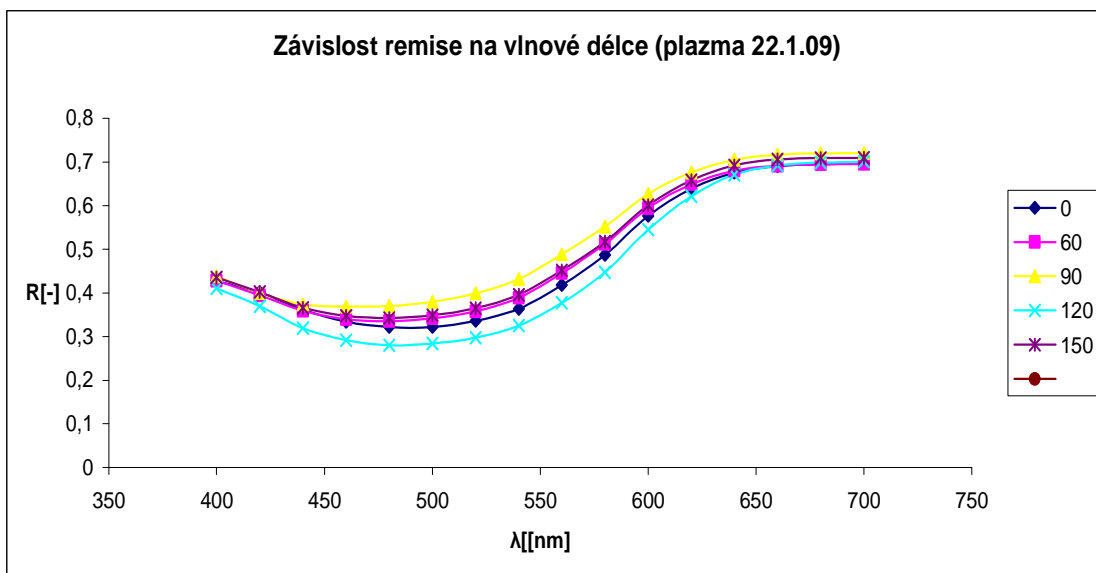
*Závislost K/S hodnot ba( $\rho=115\text{ g/m}^2$ ) po plazmatické úpravě obarvené Saturnovou červení F3B*

t[s]	K/S
0	2,197596
10	2,333458
30	2,376932
60	2,422954
90	2,427125
120	2,459539
vyvážka	2,79889

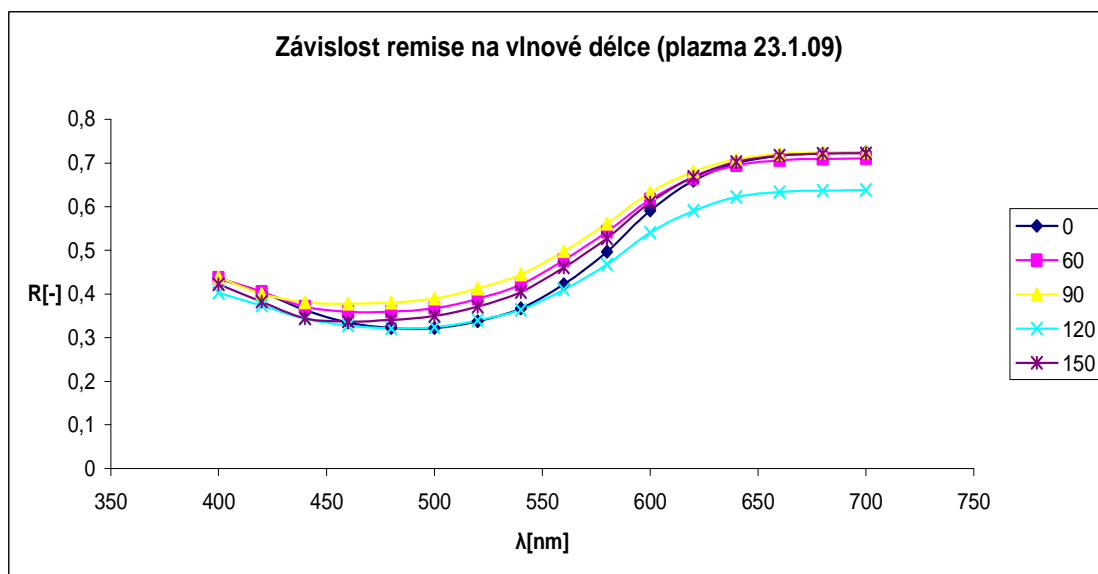
## D Určení absorpčního maxima u Astrazonrot GTL



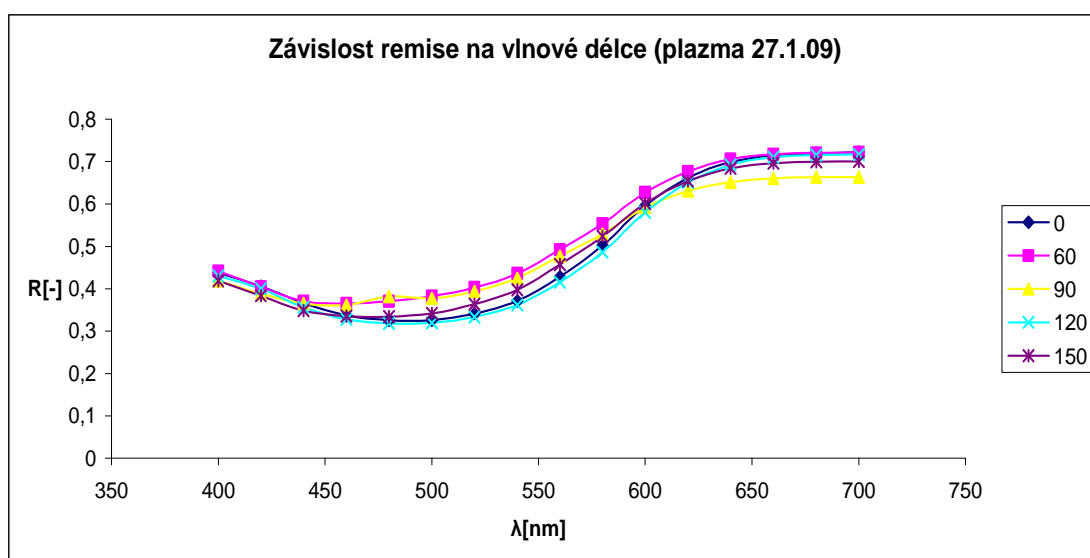
**Graf I:** Určení absorpčního maxima pro PES s dostavou  $D_{\tilde{u}}=23\text{cm}^{-1}$ . pro výpočet K/S hodnot. Absorbční maximum 470nm.



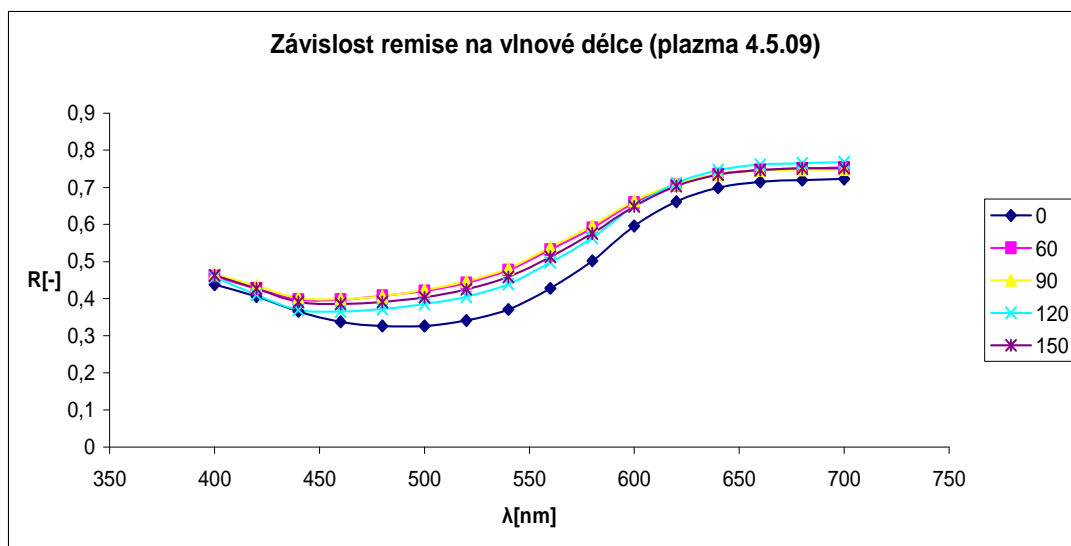
**Graf II:** Určení absorpčního maxima pro PES s dostavou  $D_{\tilde{u}}=17\text{cm}^{-1}$ . pro výpočet K/S hodnot. Absorbční maximum 470nm.



**Graf III:** Určení absorpčního maxima pro PES s dostavou  $D_{\text{ii}}=17\text{cm}^{-1}$ . pro výpočet K/S hodnot.  
Absorbční maximum 470nm.



**Graf IV:** Určení absorpčního maxima pro PES s dostavou  $D_{\text{ii}}=17\text{cm}^{-1}$ . pro výpočet K/S hodnot.  
Absorbční maximum 470nm.



**Graf V:** Určení absorpčního maxima pro PES s dostavou  $D_{\text{u}}=17\text{cm}^{-1}$ . pro výpočet K/S hodnot. Zde došlo k posunutí absorpčního maxima na 460nm.